

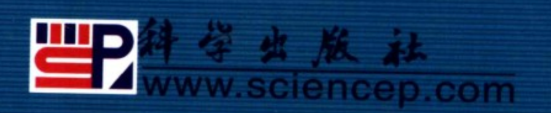
普通高等教育"十一五"国家级规划教材

现代物理基础丛书 12

高等原子分子物理学

（第二版）

徐克尊 著



(O-2488.0101)



销售分类建议：高等物理

ISBN 7-03-017129-2
定 价：54.00 元

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

现代物理基础丛书　**12**

高等原子分子物理学

（第二版）

徐克尊　著

科学出版社
北　京

内 容 简 介

本书是在大学"原子物理"和"量子力学"基础上为原子分子物理有关专业的研究生开设的"高等原子分子物理学"课程的教材。主要内容包括原子物理学的主要研究内容、原子的激发态结构、分子的能级结构、谱线宽度和线形、激光和同步辐射光谱学、电子能谱学和电子动量谱学以及一些重要研究手段等。

本书适合用做大学物理系原子分子物理专业和化学系物理化学专业研究生教材，亦可作为相关专业研究生和教学科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高等原子分子物理学/徐克尊著．—2版．—北京：科学出版社，2006

(普通高等教育"十一五"国家级规划教材·现代物理基础丛书；12)

ISBN 7-03-017129-2

Ⅰ．高…　Ⅱ．徐…　Ⅲ．①原子物理学②分子物理学
Ⅳ．O2488

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 033977 号

责任编辑：鄢德平　张　静 / 责任校对：朱光光
责任印制：安春生 / 封面设计：陈　敬

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行　各地新华书店经销

*

2000 年 9 月第　一　版　　开本：B5(720×1000)
2006 年 8 月第　二　版　　印张：27
2006 年 8 月第三次印刷　　字数：510 000

印数：4 001—7 000

定价：54.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈路通〉)

第二版前言

本版是在第一版第二次印刷做了大量修改的基础上，针对作者在每年教学中发现的问题和印刷错误并根据科研中获得的经验和知识，再次做了较大的修改和补充而成的。主要有五方面改动：第一，改正了印刷错误，特别是在图形、索引和公式中的大量错误；第二，修改了许多在文字上讲述不清或不妥的部分；第三，根据讲课和研究工作的需要，对全书内容做了较多的修改和变动，特别是在第二章增加“氢原子波函数和电子的概率密度分布”及“跃迁类型和选择定则”两段内容，对第三章第三节“双原子分子的电子态结构”进行了重写，在第四章增加一段“多能级系统的跃迁概率、能级宽度和寿命”；第四，根据学科最新进展，增加和修改了书中许多章节有关的学科内容；第五，根据最新结果，更换了附录中的数据。后两点也是原子分子物理学科还在不断发展的反映。

由于书中相当多的内容不但涉及基础理论，而且涉及近期研究工作，鉴于作者本人学识的限制，书中肯定还会有许多不妥之处，敬请读者指正。

徐克尊

2006.1.21

第一版前言

本书是根据作者在中国科学技术大学给“原子与分子物理”学科研究生讲“高等原子分子物理”课的讲稿,经不断修改和补充而成的,该课程要求读者有大学“原子物理”和“量子力学”的基础。拙著《近代物理学》是为大学本科生的原子物理课程而写的,本书是在《近代物理学》一书基础上为研究生课程“高等原子分子物理”而写,两者有密切的联系。

本书以实验事实为基础,着重阐述物理概念和规律,力求说理清楚、重点突出、条理分明。既注意介绍原子分子物理学的基础知识,又着重介绍近二十年主要的原子分子物理实验研究前沿、进展。全书共七章,主要内容包括原子分子物理学的主要研究内容、原子的激发态结构、分子的能级结构、谱线宽度和线形、激光和同步辐射光谱学、电子能谱学和电子动量谱学,以及其他一些重要研究手段等。

第一章着重介绍当前原子分子物理实验研究的主要前沿领域,当然在其他各章也会涉及一些前沿研究内容。第五至七章则是介绍当前原子分子物理实验研究的主要手段,它们是激光和同步辐射光谱方法、电子碰撞方法以及其他一些方法。第四章介绍谱学实验中常常会遇到的各种谱的线形以及造成谱线宽度增加的原因。大学原子物理课中原子结构主要讲基态结构,本书第二章主要介绍原子的激发态结构。大学原子物理课中分子结构介绍得很少,本书第三章详细介绍分子的能级结构,包括多原子分子的能级结构。

原子分子物理学作为一门学科自 20 世纪初开始发展,到 30 年代形成高潮,之后由于原子核物理和粒子物理的发展而进入低谷,许多人认为它已经是一门老的成熟的学科了,尽管它还属于近代物理范畴。但是,自 20 世纪 60 年代以后,由于许多新的实验手段的出现,如激光光谱、同步辐射和高分辨电子碰撞等,使原子分子物理的研究进入许多新的领域;许多学科,如化学、生物学、天文学和材料科学等,已经进入原子分子层次;许多部门,如国防、医学、地质、能源等,已经越来越多地利用原子分子物理的数据、方法和技术。它们共同作用的结果,使原子分子物理的研究自 20 世纪 70 年代以后又进入一个新的高潮。

作者要感谢李家明先生对本书的写作和形成的一贯鼓励和支持。北京大学高崇寿先生对本书进行了全面审阅,并建议作者将书名由《原子分子物理学》改为《高等原子分子物理学》,原子分子等物理学界和激光化学界的许多先生所写的评述文章以及一些工作给本书也提供了丰富的材料,实验室的许多老师和学生在进行科研过程中,与作者进行过讨论,对本书的部分内容也作出了贡献,苑震生和张安宁

同志为本书绘制了全部插图，作者一并表示衷心的感谢。

由于书中相当多的内容涉及近期的研究工作，鉴于作者本人学识的限制，书中肯定会有许多错误和不妥之处，敬请读者指正。

徐克尊

2000 年 3 月 1 日

目　录

第一章　原子物理学的主要研究内容

本章首先介绍原子分子物理学的发展概况，重点是原子物理学的发展新高潮，主要内容是分节介绍当前原子分子物理实验研究的主要前沿领域和最新进展，并着重介绍原子物理方面的内容，在其他各章也会补充一些前沿研究内容。

§1.1　原子物理学发展概况

一、早期发展

原子论最早是由古希腊哲学家为了论证唯物主义主张作为哲学而提出来的。但在当时，人们对自然界只是很肤浅的了解，还没有形成自然科学，把思想和认识上的东西统称为哲学。因此这一主张只不过是一个大胆的想法，一个哲学学派的有争议的思想而已，并没有任何实验根据可说。但是世界上的事总是合久必分，分久必合，螺旋式上升。当时的合是低水平的合，是对自然规律不了解下的合。到17世纪以后，随着自然科学的发展，终于脱离哲学的束缚而分离出来成为独立科学——自然哲学，随后又分开为各门学科，特别是化学的发展，才使原子分子论（简称原子论）建立在实验和理论的基础上。这里值得提到的是1774年拉瓦锡(A.L.Lavoisier)的元素学说，1803年道尔顿(J.Dalton)的原子学说，以及阿伏伽德罗(A.Avogadro)常量假设。原子论指出：不同元素代表不同原子，原子在空间上按一定方式或结构结合成分子，分子进一步集聚成物体。分子的结构直接决定物体性能。

注意这时的原子分子论基本上属于化学范畴。近代化学的框架基本上仍然是建立在原子分子论基础上。当时有个不成文的分工，物理学研究物体的运动规律和相互作用，分力、热、电、声、光学。现在的原子物理当时没有，所以叫近代物理。化学研究物体组成和结构以及分子的性质和反应。

然而，就原始的概念来说，物理是探索宇宙万物之理，物理学研究自然界和物质的属性、特征、原因、运动现象、作用及其规律。根据这个定义，现代的原子分子物理学研究原子的内部组成和结构（特别是能级结构）、原子如何构成分子、分子的结构和能级、以及动力学问题，当然与其他科学交叉，也会发展一些新的研究方向。尽管光谱数据的积累从19世纪末已开始，但原子分子物理作为一门科学却是从20世纪开始的。首先汤姆孙在1897年发现电子之后推动了卢瑟福通过α粒子散射实验在1911年提出了原子的核式模型，玻尔在1913年分析了过去的氢原子光谱

数据,提出了原子的电子处于不同的能级状态的氢原子模型。立即弗兰克-赫兹利用电子束与原子气体碰撞实验证实了原子的电子能级结构。1927 年戴维孙和乔治·汤姆孙发现电子在晶体中的衍射现象,从而揭示了波粒二象性,在这前后,海森伯、薛定谔和狄拉克建立了量子力学的矩阵力学和波动力学,从而开始了原子物理发展的黄金时期。这一时期理论上主要是发展量子力学,实验上主要利用光谱学方法研究原子的能级结构,利用电子碰撞研究动力学问题。随着光谱仪分辨率的提高,发现了能级精细结构和超精细结构现象。这时化学也在物理上这些重大成就的基础上向前发展,用量子力学可以解释化学反应和计算化学反应率。物理与化学在新的基础上发生交融,促进了交叉学科量子化学和化学物理学的发展。卢瑟福和居里夫人、尤里得的是诺贝尔化学奖,但我们认为这些都是原子物理工作。事物发展分久必合,但是是在更高层次上的合。

自从 1932 年发现中子,特别是 1936 年发现裂变现象之后,人们的注意力发生很大的变化,许多原子物理学家转移到原子核物理的研究上来,这是由于当时处于二次世界大战前夕,主要是军事上的动力,即研制裂变武器和聚变武器,当然也有和平利用原子能和射线造福于人类的动力,以及核物理学科本身的探索发展动力。40 年代后期以后,建造了许多加速器,使核物理和粒子物理得到蓬勃发展,爆炸了原子弹和氢弹,原子能发电和放射性核素得到广泛应用,发现了各种各样的当时叫做基本粒子的微小粒子。

二、原子物理学发展新高潮

1970 年肖洛(A.L.Schawlow)等研制成功窄带调频染料激光器,并用来发展了激光光谱学方法之后,由于高分辨和高单色亮度的特点,它已经成为研究原子分子价壳层激发态结构,特别是跃迁概率很小的能级的主要手段。与此同时,由西格班(K.M.Siegbahn)发展的用高分辨电子能谱仪测量光电子和俄歇电子的电子能谱方法,也被用来研究原子的价、内壳层能级结构,发现了化学位移。80 年代后,波长可调且短到真空紫外、软 X 射线和硬 X 射线能区的同步辐射也发展成为研究原子分子高激发态、内壳层和离子激发态和电离结构的主要手段。再加上 X 激光、受控核聚变、等离子体物理、化学和天体物理等大量需要高精度的原子、分子和离子的能级结构和相互作用数据,这些使原子分子物理又重新被人们重视,并得到很快发展[1],促成了原子分子物理研究的新高潮。

图 1.1.1 给出每十年原子物理、核物理和粒子物理方面获得诺贝尔物理学奖的人数直方图,可以很清楚地看出历史的发展。原子物理学经历了从 20 世纪初到 30 年代的黄金发展高潮,现在第二个高潮又已来临。核物理学的第一次高潮是从 30 年代到 70 年代,现在高潮已经过去。粒子物理学的高潮从 30 年代开始到现在已经达到它的顶峰。我为什么这么说,80 年代原子物理获奖三次 9 人中只有鲁斯

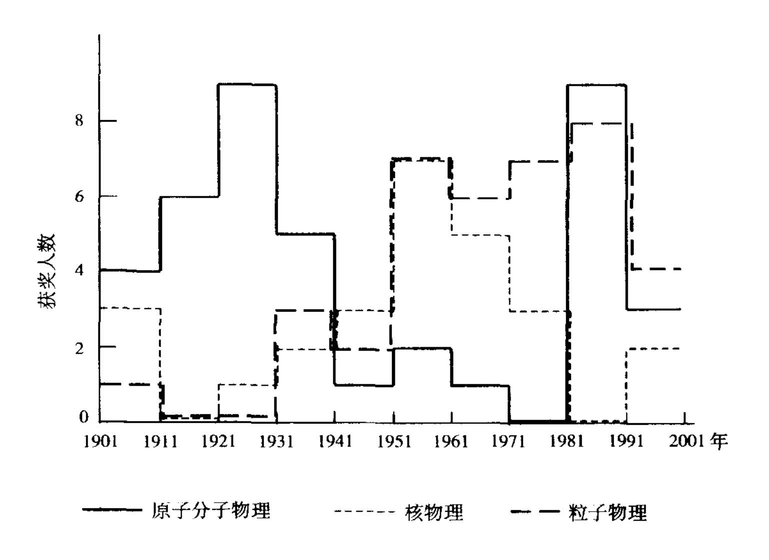


图 1.1.1 每十年的诺贝尔物理学奖获得者人数

卡一人是因为许多年前发明电子显微镜而伴随得奖，其他人都是最近的工作。这就是：1981 年布洛姆伯根和肖洛因发展调频染料激光器和激光光谱学研究，K. 塞格巴恩因发展高分辨电子能谱仪和光电子能谱研究而获奖；1986 年鲁斯卡因在 1933 年发明电子显微镜，宾尼格和罗赫尔因在 1981 年发明扫描隧道显微镜而获奖；1989 年拉姆齐因发明分离振荡场方法并用到氢激射器和其他原子钟，德默尔特和保罗因发展电磁阱囚禁带电粒子技术并用在高精密测量基本物理常数和光谱而获奖。而粒子物理获奖三次 8 人中只有二人是近期工作，1984 年鲁比亚由于在 1983 年实验中发现中间玻色子 $W^{\pm}$ 和 Z^0 而获奖，另一人范德梅尔是因为在 1972 年提出束冷却技术而得奖，这是由于当时虽然实现了 e^+e^-、pp 对撞，但由于 $\bar{p}$ 束很弱而未实现 $p\bar{p}$ 对撞，束冷却不是指平均温度下降，而是使 $\bar{p}$ 能量分散减小，从而能够获得高强度高能量分辨 $\bar{p}$ 束，因而才建成 CERN 的 $p\bar{p}$ 对撞机。另外两个奖 6 人都是二十多年前的工作：1988 年莱德曼、施瓦茨和斯坦伯格因为在 1962 年的中微子束工作中发现 μ 子型中微子，验证了轻子的二重态结构而获奖；1990 年弗里德曼、肯德尔和泰勒因为在 1967 年做的高能电子被质子的深度非弹性散射实验，发现部分子，证明质子内部有结构而获奖，这个实验类似卢瑟福的 α 散射实验发现原子存在类点核一样，大角散射截面增大很多，也说明核子内有类点组分，即部分子。90 年代粒子物理 4 人获得两次奖，核物理 2 人获 1 次奖，也都是二三十年前的工作。这就是 1994 年 B.N.Brockhouse 和 C.Shull 因发展中子散射技术到凝聚态物质而获奖，1995 年 F.Reines 因在 1956 年发现反电子中微子和 M.L.Perl 因在 1975 年发现 τ 轻子而

获奖,1999 年 G. t'Hooft 和 M. J. G. Veltman 因在 60 年代末完成非阿贝尔规范场的重整化而获奖。原子物理 3 人一次,朱棣文、菲利普斯和塔努吉是在 1997 年因为 1985 年以后发明用三维激光冷却和俘获原子的方法,进一步使冷却温度大大突破多普勒极限并提出理论解释而获诺贝尔物理学奖的。此外,原子分子物理工作除获得诺贝尔物理学奖之外,1996 年克罗托、斯马莱和科尔 3 人因在 1985 年发现 C_{60} 原子团簇并确定它的中空封闭球形笼状结构而获诺贝尔化学奖;1998 年 W. Kohn 和 J. A. Pople 因发展量子化学和密度泛函理论方法并用来计算分子能级、结构和波函数而获诺贝尔化学奖。再者,2001 年的诺贝尔物理学奖授予在 1995 年实现了碱金属原子的玻色-爱因斯坦凝聚,并对冷凝物的性质作了早期研究的三位科学家康乃尔、维曼和克特勒。2005 年的诺贝尔物理学奖授予长期在超精密激光光谱学,包括在 2000 年后发展的光学频率梳技术做出贡献的霍尔和亨施。这些均是近期工作,表明原子分子物理的发展势头仍未减弱。

由于高能加速器的建造费用非常庞大,如美国的 SSC 因超过 100 亿美元而下马,今后如果没有新原理和新路子可走,无疑将妨碍粒子物理向前发展。当然各个学科的发展总是有时出现高潮,有时出现低谷,这是符合事物是螺旋式向前发展的辩证规律的。

探究原子物理的这一新发展的原因,以下几点是值得重视的。

(1) 原子分子是微观世界的第一、二层次,宏观凝聚态物质的性质决定于原子分子的组成和结构。此外,原子、分子及离子、电子普遍存在于天体、星际空间、地球大气、等离子体、生物体和化学反应中,因此,许多学科的发展与原子分子物理密切相关,同时一些学科的相互交会又是在原子分子这一层次上。这些学科包括等离子体物理、表面科学、天体物理、空间物理、大气物理、环境科学、凝聚态物理、材料科学、化学、生物学、医学等。我国著名的科学家彭桓武先生说过:“原子分子物理是发展交叉学科最有利、最重要的学科。原子分子物理的重点应是对激发态的研究,激发态 - 激发态作用将会引起化学或生物方面概念性变化,生物过程应是非平衡态和激发态的过程。”他的话清楚地阐明了原子分子物理的基础性和重要作用。过去在化学和生物学中,化学反应根本不考虑激发态作用,不考虑反应物和产物的能态。现在则可以类似物理学处理碰撞过程动力学一样,从量子力学理论和实验两方面来对化学反应前的反应物初态和反应后的产物末态(粒子种类和能态)的动力性质进行研究,李远哲得诺贝尔化学奖就是因其在分子反应动力学中的贡献,现在化学反应中态 - 态作用已成为研究的热点。

(2) 当前世界和平与发展是主流,大多数国家都在致力于发展本国的国民经济,世界经济已从农业经济时代、工业经济时代进入知识经济时代。在这里面,科学技术对社会生产力的提高和社会的发展起着越来越重要的作用,同时经济发展和生产力提高以后又反过来对科学技术提出更高的要求。彭桓武先生说过“新领

域的开垦,虽然有时也可以从旧领域中提出要求,但主要是由于人们认识能力的工具的新发展所决定。”“所谓认识能力的工具是指仪器设备、计算机加实验方法、计算方法之类。”当前不管是老的生产技术部门,如冶金、化工、采矿、地质,还是新兴的高科技产业,如半导体、集成电路、计算机、光纤通信、激光技术、航天技术、纳米技术等都需要各种认识能力的工具以及各式各样特性的材料和各种原子分子数据。它们中有一些的发展无论是理论上还是实验手段上还需要立足于原子分子物理。例如,原子物理发展起来的许多仪器如电子能谱仪、俄歇谱仪、各种光谱仪、X荧光分析仪、X射线衍射技术、磁共振谱仪、电子显微镜和扫描探针显微镜等,以及各种实验技术和计算方法已在各方面得到很大应用。

(3) 军事上尖端武器的研制也对原子分子数据提出大量要求。过去发展核武器曾经对原子核物理提出大量数据要求,今天 X 激光武器、反导弹武器的研制需要的是大量的各种各样的原子分子数据,如截面、能级结构、寿命等。如中国科学院上海光学精密机械研究所神光大功率激光器上实现的 X 激光用的就是类氖锗,科学家只有对这种离子的各种数据了解清楚才可能获得如此成功,而国际上这些数据均是保密而不发表。

总结(1)、(2)和(3),由于认识能力的工具正走向精致,达到原子水平,原子分子将不仅是靠想象的或被统计计算的东西,而是能抓得住、移得动、可受操纵控制的东西。今天原子物理及相关的认识能力的工具不仅对各门学科,而且对核聚变、能源、材料、激光及光加工等生产技术领域以及对国防、国家安全系统等提供理论、实验方法和数据,正在起着越来越大的作用。

(4) 由于核物理和粒子物理几十年的发展,拥有许多这方面的人才,发展了许多新的实验方法和技术,如各种粒子探测器、能谱仪、同步辐射、快电子学、多道幅度和时间测量技术、计算机技术等。这些人才和技术转移到原子分子物理后,使能谱和时间测量的分辨率和精度提高了几个数量级,使原子分子物理得到很大发展,可以做许多过去不可能做的工作。

顺便说一下,原子分子物理研究对于培养和训练人才来说是最全面而有效的。这是由于目前粒子物理所用设备庞大,包括探测器、加速器、数据在线获取系统、离线分析等方面需要很多人,各人分工较细,很难得到全面训练;固体物理、光学、磁学等常常是制作各种样品,拿到实验室测量,对于现代化的测量仪器和技术往往没有机会得到训练;而原子物理研究所用设备不算太大,一两个人就可开展,但技术较全面,涉及真空技术、数据获取和处理技术、各种谱仪和探测技术、各种电子学技术、计算机技术等。此外,原子分子物理本身又是较为基础的并和许多学科有较多联系的学科,因此原子分子物理研究生很容易适应其他专业工作。

§1.2　激发态结构

原子分子结构和动力学是原子分子物理学的基本问题。研究内容主要包括原子分子结构(包括周围环境的影响)和各种粒子、辐射(包括电子、原子、离子、光子、微波)与原子分子相互作用两个方面。研究的理论手段主要是量子力学,实验手段主要是光谱实验(包括波谱)和碰撞实验,当然还有一些其他重要的方面和方法。下面几节将分别详细介绍原子物理在这一新的发展时期的主要前沿研究工作,本节介绍激发态结构。

一、一般情况

人们已经对原子的电子能级、分子的电子、振动和转动能级做了长期研究工作,并积累了大量数据,特别是对基态及低激发态能级结构有了一个基本了解。实际上原子能形成的能级除内电子占据的内壳层能级和价电子占据的价能级外,还包含价电子或内电子激发而形成的各种激发能级结构:里德伯束缚态、近电离阈伴线结构、双电子激发态、自电离态等。

注意,在这些能态中,电子波函数被局限于有限的空间范围内,因此被称为“束缚态”。由于它们的能量本征值是分立的,又被称为“分立态”。在激发能超过电离阈的情况下,除有自电离态等束缚能级外,还存在电离连续区,其能量本征值是连续的,称为“连续态”,其波函数是弥散的,随径向坐标 r 增大呈现振荡形式,又被称为“散射态”。严格说,分立态一定是束缚态,连续态一定是散射态,反过来,束缚态或散射态就不一定是可测算符的本征态。一般情况下,束缚态可能是许多分立态的相干线性叠加。

分子是一个多核的量子力学体系,玻恩-奥本海默近似认为电子是在核的框架所形成的势场内运动,分子能态结构与核的几何构型紧密相关,激发态的构型又不同于基态。除由组成分子的各个原子的内满壳层电子围绕自身所在原子的中心库仑场运动形成的芯能级,价电子受到分子的各原子共同形成的非中心力作用下产生的占据的和未占据的低激发能级以外,还有类似上述原子那样,由价电子或内电子激发形成的高激发能级结构、超激发态和电离、解离通道,以及分子特有的由于原子核运动形成的转动、振动能级,能谱结构非常丰富。由于大多数分子谱带相互重叠,又存在电子态能级的相互扰动及预解离等,对分子谱线的标识和研究比较困难。

因此,用早期传统的光谱学方法很难对原子分子的高激发态进行系统研究。这是因为经典光源的单色性差、能谱密度低,且频率固定不可调,采用光激发的方法很难将原子分子激发至所需要研究的激发态;其次,高激发态的寿命通常很长,

且随主量子数 n 的增大而迅速增大，因此，吸收截面较小，自发辐射荧光十分微弱，一般很难用吸收方法和荧光探测方法来研究；最重要的是，由于高激发态的量子能级非常密集，受到光谱本身各种增宽机制和光谱分光元件的限制，传统光谱方法难以满足分辨高激发态的要求。

近 20 年，由于能谱测量方法和技术的发展（如激光光谱、X 光谱、同步辐射光谱、电子能谱、离子能谱等），以及多通道量子亏损理论、量子力学和量子化学从头计算方法和大容量高速计算机技术的不断改善和发展，使测量的分辨率大为改善，目前对一些小分子的光谱，包括一些较高激发态的光谱已积累了丰富的数据，标识了大量转动分辨的光谱线。但对大分子和大量高激发态的了解还处于开始状态。在理论上，原子高激发态和电离连续态已可统一用多通道量子亏损理论解释，价键理论可以较好地解释分子的几何结构和化学反应性能，分子轨道理论可以定量计算分子光谱和激发态能级结构，分子势能面概念是研究分子反应动力学行为的基础，正在被更多地研究。目前对基态分子几何构型的计算已相当精确，对激发态小分子，用组态作用、多体微扰及电子相关能，亦得到相当好结果。使对激发态结构的研究更加深入，对能级结构的理解在定量方面和细致程度上不断提高。

当前主要是用新发展的各种高分辨能谱技术将原子分子这些丰富的激发态能级和动力学特性更多地测量出来，建立、完善和发展处理束缚态和连续态特别是高激发态的量子力学理论，研究热点已由低分辨率转入高分辨率，由低激发态进入高激发态；由外层电子激发进入内层电子激发；由简单原子分子进入复杂原子分子；由中性原子分子进入离化态原子和分子。原子内壳层能级在大学已讲过，原子分子基态与低激发态也讲了部分，下两章专门讲这两个问题，这里着重介绍里德伯态、自电离态和近阈结构。

二、里德伯态

里德伯态[2]是原子或分子中电子（通常是一个）跃迁到主量子数 n 较高的轨道上所形成的高激发电子态。这个处于外层的电子离原子实（原子核加其他电子）很远，可以近似地看作是一个电子在一个电荷为 $+e$ 的库仑场中运动，即为类氢原子，只是中心体的质量可能大于质子质量。例如，氩原子的基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$，因此，氩的里德伯态是某一壳层中一个电子激发上去形成的，例如 3p 轨道缺少一个电子，更高的 ns、np 等轨道上有一个电子形成的，这里 $n>3$。

对于原子情况，较为简单，低激发态已基本研究清楚，里德伯原子通常指原子中最外层一个电子处在主量子数 n 较大的高激发态，氢原子已观测到 n 高到 630 的里德伯态。

里德伯原子具有一系列的独特性质。它的尺度很大，因此碰撞截面也大，轨道半径由类氢原子公式近似确定为

$$r_n = \frac{n^2 \hbar c}{Zmc^2 \alpha} = \frac{n^2 a_0}{Z} \tag{1.2.1}$$

其中，a_0是玻尔半径；Z 为原子实具有的有效电荷数，通常为 +1。

实际上原子实中还有其他电子，这些电子的电子云沿径向分布很远，而激发电子的电子云在近核处也有一定概率，从而造成激发电子云对原子实电子云的贯穿，使激发电子受到的原子实的有效静电作用的电荷 Z 大于 1。角量子数 l 越小的激发电子的电子云越扁，贯穿效应越严重。如果把 Z 还写为 +1，这种影响可改写到主量子数 n 中。因此，里德伯原子的能级能量为

$$E_{nl} = -\frac{Z^2 \alpha^2 mc^2}{2n^2} = -\frac{Z^2 I_{\mathrm{H}}}{n^2} = -\frac{\alpha^2 mc^2}{2(n - \Delta_{nl})^2} = -\frac{1}{(n - \Delta_{nl})^2} I_{\mathrm{H}} \tag{1.2.2}$$

其中，Δ_{nl}为量子数亏损，反映原子实中其他电子的影响；$I_{\mathrm{H}} = 13.6\mathrm{eV}$，为氢原子的电离能。

里德伯态的电离能 $I_p = -E_{nl}$，当 n 大时很小，相邻能级间隔 ΔE 也很小，是一个弱束缚系统，结构简单。

$$\Delta E = \left(-\frac{Z^2 I_{\mathrm{H}}}{(n+1)^2}\right) - \left(-\frac{Z^2 I_{\mathrm{H}}}{n^2}\right) \approx \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} I_{\mathrm{H}} \approx \frac{2}{n^3} I_{\mathrm{H}} \tag{1.2.3}$$

里德伯态的寿命很长，近似与 n^3成正比，易受外电、磁场影响。

分子的情况比较复杂。里德伯态是电子被激发到远离分子中心的轨道上，并围绕整个分子中心运动，它的电子云几乎不能穿透未激发电子组合的电子云，可以近似看作在一个电荷为 $+e$ 的库仑场中运动，这又属于原子型的里德伯轨道，具有的能量可以用上述里德伯原子能量公式描述。例如，N_2分子的基态电子组态为 $\mathrm{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$，共 14 个电子。因此，$N_2$的里德伯态是处于这些价轨道如 $\sigma_g 2p$ 价轨道上的一个电子跃迁上去形成的，能级能量用公式(1.2.2)计算，这里 $n>2$ 就行。对于这样的一个里德伯电子态，实际上还分裂为一系列的振动态和转动态，相互间有交叉。里德伯态波函数可近似地用离子实的电子波函数、振动波函数、转动波函数和类氢里德伯轨道电子波函数的乘积表示。那些跃迁到 $\pi_g 2p$，$\sigma_u 2p$ 低激发分子轨道的仍是分子态，偏离里德伯态很多，可能与低激发的里德伯态有交叉。还有一种方法用分子轨道模型，由分离原子的电子组态构成分子里德伯态。如 Na_2 分子可由两个外电子（3s + ns）电子组态组成分子里德伯系列 $(n)^1\Sigma_g^+$，由（3s + nd）电子组态构成$^1\Sigma_g^+$、$^1\Pi_g$ 和$^1\Delta_g$ 分子里德伯系列。上述第一种方法有助于判别分子里德伯态属性，第二种方法常用于标识分子里德伯态。

由式(1.2.2)可知，里德伯态除用主量子数 n 外，还要用量子数亏损 Δ_{nl} 描述。由于量子数亏损与主量子数 n 关系不大，主要决定于角量子数 l，Δ_{nl}也可写为Δ_l。

Δ_l通过测量若干里德伯态激发能由式(1.2.2)得到。例如,钠原子的 $l=1$ 的 $n\ ^2P$ 的 $n=3\sim8$ 里德伯态的量子数亏损分别为 0.883、0.867、0.862、0.860、0.859 和 0.858,它们之间相差不大。但不同 l 的相差就很大,例如,以 C 原子为中心的分子(烷、烯等)的 Δ_s、Δ_p、Δ_d和Δ_f分别大约为 1.0、0.6、0.1 和 0.0,不同的分子有些小差别,而 C 原子的相应值分别为 1.2、0.7、0.2 和 0.0,与分子的比较接近。以 S 原子为中心的分子的相应值分别为 2.0、1.6、0.08 和 0.06,而 S 原子的相应值分别为 2.0、1.6、0.2 和 0.0,与分子的也比较接近[3]。

早期研究里德伯原子即把原子激发到高激发态多利用气体放电或紫外光子吸收方法,可调谐激光和同步辐射的应用使里德伯原子的研究工作得到新发展。例如,使用两束或多束激光分步激发或电离是非常有效的方法,称为共振电离光谱学。用这一方法使原子激发、退激发、再激发则可得到高 l 里德伯原子(s→p→d→f)。

下面举一个用两束激光分步多光子共振电离方法测量 Mg 的 $3snp\,^1P_1$ 里德伯态光谱的具体例子看如何研究里德伯态[4]。Mg 的能级如图 1.2.1 左边,基态为 $3s^2\,^1S_0$,如要测 $3snp$ 里德伯态能级能量,用直接单光子激发,需真空紫外区,除了同步辐射外是难于达到的,如采用两台可调谐激光器,一台双光子激发到 $3s4s\,^1S_0$态,另一台双光子激发到 $3snp$ 态和电离,则易于探测。实验装置如图 1.2.2,YAG 产生 1.06μm 激光经谐波发生器二倍频和三倍频产生 532nm 和 355nm 输出,分别泵浦两台染料激光器,引入热管炉中与 Mg 蒸气原子作用。染料激光器 Ⅰ 的输出被调到 $\lambda=459.74$nm(2.7eV),产生 $3s^2\,^1S_0\to3s4s\,^1S_0$双光子共振激发;染料激光器 Ⅱ 的输出在 $\lambda=553.0\sim555.0$nm 之间扫描,通过炉内钨杆测量电离离子信号可得 $3snp\,^1P_1$ 里德伯态。图 1.2.1 右边给出测量结果。

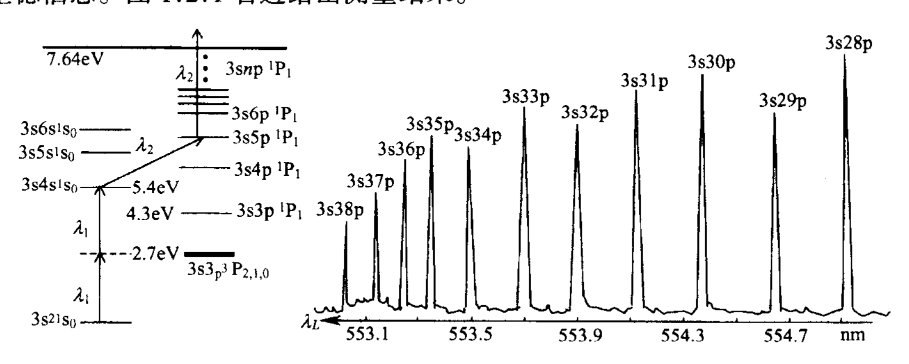


图 1.2.1 镁原子的高里德伯态激光光谱和相关能级

三、自电离态、分子超激发态和双电子激发态

随着对高激发里德伯态的研究取得很大进展,又逐步扩大到自电离态的研究

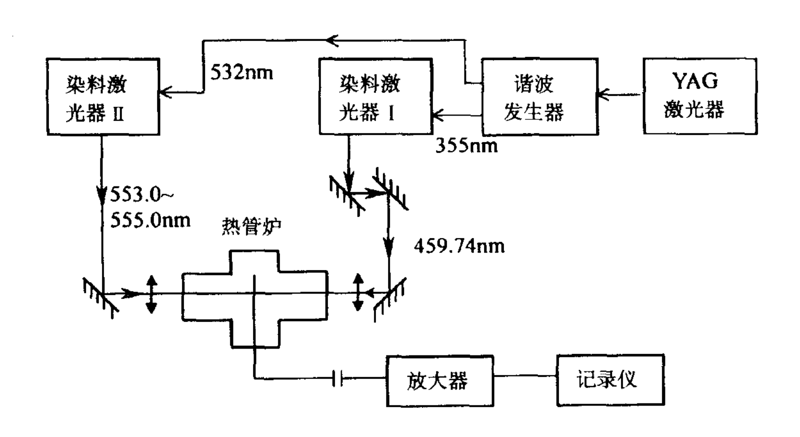


图 1.2.2　两束激光分步多光子共振电离方法测量镁原子的高里德伯态

上。自电离态是一种特殊的电子激发束缚态,在原子情况下,它的激发能超过第一电离能,因而不是一个稳态,它可以通过放出一个正能量电子到达离子的低激发态或基态,或者放出一个光子到原子的低激发态或基态。在分子情况下常常又叫超激发态,它是激发能超过分子的第一解离能或第一电离能的不稳定束缚态。分子超激发态除能电离和放出光子退激发外,还可以解离成两个离子或中性的原子与分子,这其中主要是由于自电离和中性解离过程的互相竞争。这种新颖的原子态与天体物理、受控核聚变研究工作有关,它可能为实现新型真空紫外激光和激光分离同位素提供一种有效途径。对电子关联效应和三体量子力学体系研究也具有重要意义。

单电子原子是不可能形成自电离态,多电子原子的最外层一个电子激发也很难形成自电离态,但分子的价电子里德伯态的振动和转动态能量却可超过第一电离能或第一解离能,从而形成超激发态。另外,一种最常见的超激发态是原子或分子的一个内壳层电子包括内价电子被激发到外层的低激发态或里德伯态形成的,如在第四章图 4.5.3 给出的是氩原子的 3s 内价电子跃迁到 $np(n=4,5,6,7)$ 轨道上形成的一系列里德伯自电离态。再一类超激发态是双电子激发形成的。我们知道,在通常的原子分子物理中处理的是单电子激发态,实际上也存在双电子激发甚至三电子激发态。不过这种过程的激发截面相当小,量子态数更多,能级和光谱也更复杂,现在也开始研究。由于内壳层激发和双电子激发态一般都位于第一电离势以上,因而它们一般都是形成超激发态。例如,He 原子形成能量 60.1eV 的 $2s2p\,^1P$ 双电子激发态,它可以通过两种方式衰变

$$\mathrm{He}(2s2p\,^1P)\rightarrow \mathrm{He}^+(1s)+e^-\quad 或者 \rightarrow \mathrm{He}(1s2s)+h\nu$$

两者是竞争的。这个能级寿命很短,宽度为 0.17eV,主要以自电离方式衰变,因而是一个自电离态。图 1.2.3 给出用快电子能量损失谱仪测量的 He 原子的能量损失谱图[5],可以明显地看见由 $1s^{2}\,{}^{1}S_{0}\rightarrow 1snp\,{}^{1}P_{1}$ 组成的分立单电子激发能谱,以及由 $2snp\,{}^{1}P_{1}$ 组成的电离连续区双电子激发谱,它的前两个 $n=2$ 和 3 的自电离峰位置为 60.1eV 和 63.5eV,超过 He 的电离能 24.58eV 很多。

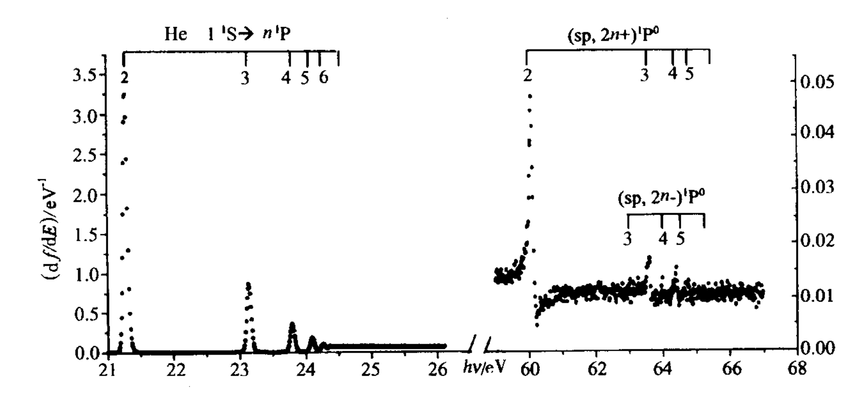


图 1.2.3　氦原子的电子能量损失谱

还有一种特殊的自电离态称为中空原子[6],它是一种短寿命的有空内壳层的多电子激发中性原子,使用同步辐射高能光子吸收可以得到,例如锂原子的两个 1s 电子激发到上面空能级即可形成中空原子(1s 空了),最近一些年有不少研究。

在自电离能区,原子或分子吸收激发能 E_j 后有两条途径导致电离,一是直接电离,为连续谱中相应这个能区的部分,另一是经自电离态间接电离,为叠加在连续谱之上的峰,两者干涉形成不对称的共振线形,称为法诺线形,在下一章和第四章将详细介绍。自电离态还有一个特点是自电离电子的动能 E_b 是单一的。如果离子处于基态,E_b 等于自电离态激发能 E_j 减去电离能 ε:$E_b=E_j-\varepsilon$;如果离子处于激发态,还要减去离子激发能 E_i:$E_b=E_j-\varepsilon-E_i$。

我们知道,量子力学仅对二体问题如氢原子和类氢离子有精确的解析解,多体问题只能用近似方法求解。例如常用的独立粒子模型中心场近似方法,假设每个电子独立地在原子核吸引场和其他电子产生的平均排斥场所组成的平均场中运动。这等于假设每个电子与其他任意一个电子的对相互作用要比该电子与原子体系中其余部分的相互作用小很多。在实际情形下,当电子被束缚在闭壳层时,由于泡利不相容原理的限制,电子 - 电子作用引起的效应在很大程度上被抑制了,因而这一假设近似成立。当电子处于激发态时,电子的束缚减弱,电子 - 电子作用就逐渐变得重要起来,称为电子关联效应。

这种作用特别在双电子激发态中表现出来[7]，当两个激发电子的主量子数 n 逐渐增大时，电子 - 电子相互作用甚至已可与电子与核心的作用比较，因而两个电子的运动产生了关联。当两电子轨道靠近时可以产生强烈关联。利用激光激发可以随意改变两个电子的量子数 N,n 和 L,l，因而双电子激发里德伯态成为研究电子关联的理想体系，在理论上有重要意义，自 1989 年以来引起人们很大兴趣。

为了考虑电子关联效应的影响，人们引入组态相互作用方法(CI)，在此基础上又引入多通道量子亏损理论方法(MQDT)。这些方法在原子基态、低激发态以及只有一个电子处于高激发态的研究中得到广泛应用并取得很大成功。但以上方法将电子关联效应的影响只考虑在原子实附近很小区域，是局域的，当电子远离这一区域时通常作为一个独立电子加以处理。然而对于有两个或更多个电子处于较高激发态情形，这些方法就难于处理了，因为这样的体系当能量增加时，即两电子在远离原子实的大尺度范围内，相互关联作用甚至超过与核的作用。因此参与相互作用的组态或通道数目将迅速增加，使计算变得非常困难。

双电子激发态事实上已涉及到量子力学体系中有关长程库仑作用的三体问题。理论上不仅是一个复杂的数学求解问题，而且有丰富的物理内涵。由于两个电子均处于高激发态，整个原子体系的对称性、稳定性和拥有的好量子数(守恒量)都与人们熟知的独立电子模型有所不同，甚至差异会很大。

按独立电子模型，两个被激发的电子的主量子数用 N 和 n 表示。N 属于较低的那个激发电子，它的角量子数为 L；n 是外层电子的主量子数，它的角量子数为 l，常常把双电子激发里德伯态记为 $NLnl$。例如，He 从基态 $1s^2$ 允许跃迁的 $N=2$ 的双电子激发态为 $2snp\ {}^1p^0$ 和 $2pns\ {}^1p^0$，预期吸收光谱中这两个谱线系的强度相当，但实际上在 1963 年观察到一个强谱线系 $2snp$(如图 1.2.3 给出的)和一个很弱的谱线系 $2pns$，第一次在实验上表明电子关联效应的存在，使跃迁到具有相同总角动量和总自旋的不同谱线系的激发截面有数量级的差别[7]。由于实验上的困难，直到 80 年代之后，双电子激发态的研究才有较大的进展。主要研究方法是同步辐射激发、电子碰撞激发和激光多光子共振激发。

现在已经知道，大致可以把双电子激发态分为两类：一个激发电子处在较低的轨道($N<10$)而另一电子在较高激发态，以及双电子都在高激发态。在双电子低激发态中，原子实的束缚依然较为紧密，两个激发电子间关联相对还较弱，在这方面已积累了较多的实验数据，理论上也有较好的模型。在双电子高激发态中，两个激发电子的关联非常强烈，实验和理论均有较大的困难。

一般来说，原子的自电离态有较高的衰变率，谱线较宽。但最近也发现不少窄线宽的自电离态，它们具有较长寿命，特别在双电子高激发态中出现。这种亚稳自电离态为产生真空紫外激光提供了可能性。严格说，独立电子模型中的单电子轨道角动量已不是好量子数，组态之间要发生干涉，真正的原子态已不是原先的按独

立电子模型所形成的组态了。原先的那种表示如2pns已不能使用，现在最好的一种理论是由林启东发展起来的用超球坐标方法描述[8]。

根据他的超球分类方案，关联波函数用

$$_N(K,T)_n^{A}\ {}^{2S+1}L^P$$

描述。这儿L、S和P是通常的两个电子按LS耦合组成的总轨道角动量、自旋和宇称量子数，n和N是较外和较内的激发电子的主量子数，T和K是两个电子的角关联量子数。T等于总角动量在两个电子内部轴上投影，$T=0$时两个电子运动在同一平面内，T增加时二轨道平面间夹角增加，T的可能值为：$T=0,1,2,\cdots,\min(L,N-1)$。$K$也描述两个电子角关联，当$K$有最大可能值时两个电子局域在核两边，如果$P=(-1)^L$，$K$的可能值为：$K=N-1-T,N-3-T,\cdots,-(N-1-T)$。$A$是两个电子的径向关联量子数，当$A=+1$时两电子径向振荡同相位，$A=-1$时为反相，$A=0$时只有一点关联，类似单电子激发组态。$K$、$T$、$A$和$L$、$S$、$P$之间必须满足一些关系，如当$A=+1$时，$l+l'+K+S+N=$奇数，$n_{\min}=N$，而$A=-1$和0时，$n_{\min}=N+1$。

对于He原子，从基态$1s^2$激发的双电子激发态有一些简化规律：a) $A=+1$的概率远大于$A=-1$的概率，$A=0$的概率最小，这是因为当$A=+1$时，两电子或者同时靠近或者同时远离核，因此靠近核的概率比$A=-1$的概率高，因而波函数与基态重叠大，概率大。b) T越大截面越大。He的$n=N=2$的双电子激发态的$L=0,1,2$，可有$T=0,1$，$K=-1,0,1$，$A=+1$。但实际上只存在跃迁到2s2p轨道的$S=0$的单重态$_2(0,1)_2^{+}\ {}^1P^0$允许跃迁，前述实验上观测到的第一条强线就是它，其他三个双电子激发态是跃迁到$2s^2$轨道的$_2(1,0)_2^{+}\ {}^1S$和跃迁到$2p^2$轨道的$_2(-1,0)_2^{+}\ {}^1S$与$_2(1,0)_2^{+}\ {}^1D$，这些是非电偶极跃迁，在我们2003年完成的非0°角电子碰撞实验中已观测到[9]。至于$n>2$才有的$A=-1$的系列$_2(0,1)_n^{-}\ {}^1P^0$和$A=0$的系列$_2(0,1)_n^{0}\ {}^1P^0$是非常弱的允许跃迁，其中$_2(0,1)_3^{-}\ {}^1p^0$和$_2(0,1)_3^{0}\ {}^1P^0$是$2p3s\ {}^1P^0$和$2p3d\ {}^1P^0$跃迁。而且$A=-1$和0的线宽很窄($\leqslant$4meV)，实验观测很困难，直到1992年后才用同步辐射被发现[9]。

四、X射线吸收精细结构

对原子分子内壳层激发态来说，X射线吸收精细结构是一个重要现象。最早用X射线、同步辐射研究固体内壳层吸收时，发现在吸收曲线的吸收边附近不是简单的变化关系：即当$h\nu$增加到吸收边时，吸收系数很快增加，然后单调下降。实际上，X射线吸收精细结构是原子分子内壳层X射线吸收曲线在吸收边附近出现的很复杂的振荡变化现象，如图1.2.4所示的$GeCl_4$气体分子的K吸收边精细结

构[10]。它大致可分为两个区域：

（1）近阈区。范围从吸收边（即电离阈值）以下约 10～30eV 到吸收边以上 50～100eV，由环境而定，也称 Kossel 结构。

（2）EXAFS 区，即扩展 X 射线吸收精细结构区。从吸收边以上 40～70eV 到 1keV。在这范围内在平滑下降的吸收曲线上叠加了一些小振荡，也称 Kronig 结构。

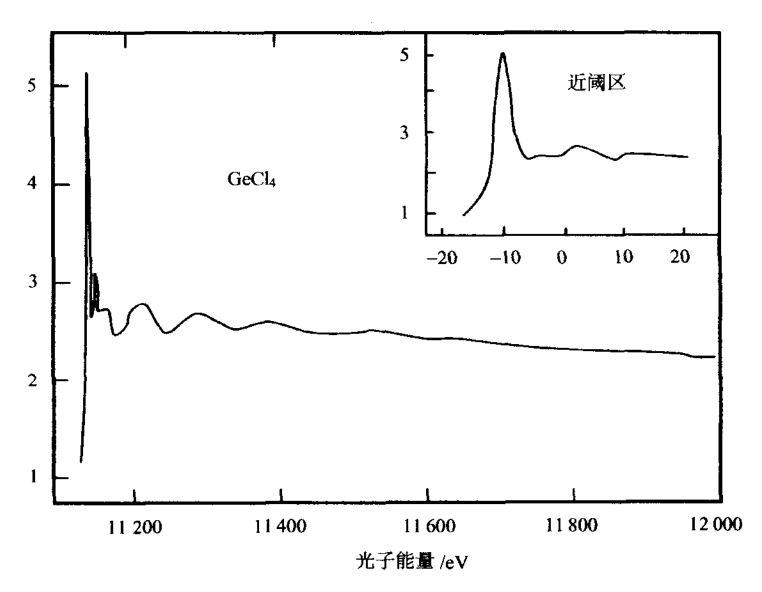


图 1.2.4　$GeCl_4$ 气体分子的 K 吸收边精细结构

这两个区总起来称为 XAFS（X-ray absorption fine structure），即 X 射线吸收精细结构。实际上用电子碰撞方法（EELS）也可以研究，称为 EXELFS（extended energy loss fine structure），即扩展能量损失精细结构。

EXAFS 区出现的是一系列和缓的振荡，这是由于受激发而出射的电子受到近邻原子的散射，以及这种散射波与出射的电子波之间的相干作用而形成的，与原子在复杂的分子或者在凝聚态中的周围环境有关。显然这对化学和凝聚态物理是最有价值的。

近阈区的情况很复杂，包含的信息涉及原子中内壳层电子被激发形成低激发束缚电子态、里德伯态、激子态、电离连续区共振态（自电离态）以及化学位移等，许多过程在下一节还要详细介绍。这部分结构和能谱无论是对原子还是分子和固体都是灵敏地反映出元素的结合状态。

各种原子的 XAFS 结构很不相同，锗的 K 吸收边阈值附近有很强的一个峰和几个小峰，后面跟着扩展精细结构。但 Cu 的 K 吸收边就没有这个强峰，Zn、Mo、Ag

的 K 吸收边虽然没有单峰，却有一些结构。这些谱的复杂性反映原子本身能级结构不同及周围环境的影响。

这些 XAFS 精细结构需用能量分辨率好的仪器才能得到。当仪器分辨率差时，如 1eV 左右，只能看到少数一两个峰和吸收边。当分辨率提高到小于 100meV 后，会出现一系列的尖峰，反映不同的里德伯电子态、*LS* 耦合分裂等，以及 EXAFS 相干态。对内壳层激发，它的里德伯态与价壳层的里德伯态的不同是值得研究的课题，一个重要特点是内壳层激发存在寿命缩短导致能级展宽，因而往往使里德伯态不能被分辨开来。如 Kr 的 K 吸收边没有看到可分辨的谱线，这是因为它的寿命展宽有 4eV 之大（$Z=36$），可与里德伯结合能相比。但对 Br_2 来说，阈处峰不是里德伯线，而是 Br_2 分子的反键价电子分子轨道的激发与高里德伯态相干叠加形成的峰。

不仅气体原子分子，而且固体原子的内壳层激发也存在近阈结构，相应的峰是激子峰。例如，图 1.2.5 是 Ar 的气态与固体 2p 吸收边精细结构[10]，气态 2p 到 4s 的 $^2P_{3/2}$(a)、$^2P_{1/2}$(a′)，到 3d 的 $^2P_{3/2}$(b)、$^2P_{1/2}$(b′)，到 4d 的 $^2P_{3/2}$(c) 已经分辨开来，线宽大约是 0.3eV。固态 Ar 的激子峰也很明显，最低的两个峰 A 和 A′是与固态 Ar 的 S 一类导带相应（相应气态电子 2p→4s 跃迁，结合能 3.4eV），B 和 B′是与 d 一类更高的导带相应。可以看到气态和固态 Ar 之间的密切的相应关系。当然这类比较还很少，也不总是很满意，需要进一步开展研究。

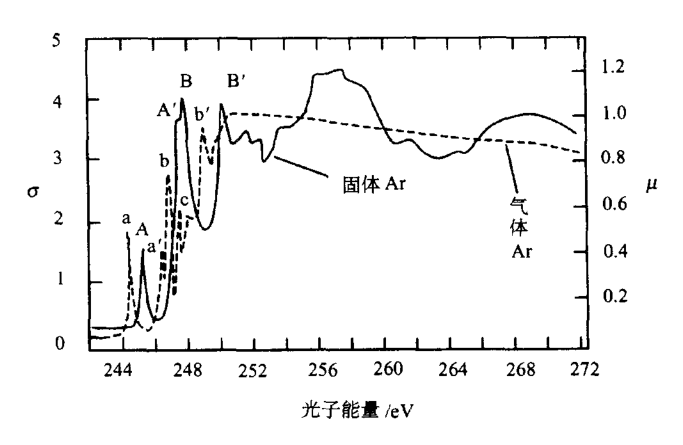


图 1.2.5　氩原子的气态和固态 2p 吸收边精细结构

§1.3　碰　　撞

入射粒子与原子分子发生碰撞，在碰撞过程中会发生能量、动量、电荷的交换，

碰撞结果除服从能量守恒、动量守恒和电荷守恒以外,还与它们相互作用的情况以及原子分子结构有关系。因此碰撞实验除研究原子分子激发态结构之外,还可以研究各种入射粒子与原子分子或离子体系作用的动力学,主要是作用机制和作用速率即截面,包括总截面、微分截面、激发截面、角关联、振子强度、能量转移和动量转移等。由于入射粒子可以是光子、电子、正电子、质子、离子、原子或分子等,光子也可以是微波、远红外、可见、紫外、真空紫外、X 射线、γ 射线;碰撞对象可以是静止的,也可以是运动的;碰撞结果可以是激发,也可以是电离或解离;可以是二体碰撞,也可以是三体碰撞,因此存在着多种多样的碰撞过程。

当前研究主要是在理论上建立和发展可靠的计算这类问题的量子力学方法;在实验上利用各种粒子束技术、交叉碰撞束技术和高分辨能谱技术精确测量原子分子能级结构、电子轨道以及各种碰撞过程的机理和截面。显然碰撞过程研究与化学反应、等离子体物理、惯性约束核聚变、核技术应用、辐射物理、空间科学、天体物理等学科有密切的关系。

在各种碰撞过程中,光子与原子分子碰撞在上节已有介绍,在第五章还要详细讨论,这里着重介绍一下电子、离子、原子分子碰撞,这方面内容在第六章也还要详细讨论。

一、电子碰撞

电子与原子分子碰撞实验是从 1914 年弗兰克和赫兹(Franck-Hertz)测定 Hg 原子分立能级结构以及 1921 年冉绍尔和汤生(Ramsauer-Townsend)测定电场作用下电子通过氩气的平均自由程开始,最近二三十年又再次蓬勃发展。在电子与原子分子碰撞过程中,入射电子的能量可以不变(弹性碰撞)或者改变(非弹性碰撞),散射电子可以有不同的散射角,可以从原子分子中出射电子(电离)、光子(作用产物退激发而发射的)、两个带电或中性粒子(分子解离),也可能入射电子被正离子俘获(复合)等。当前的一些主要研究方面有:

(1) 各种基本数据的测量和计算,如电离、激发、散射、复合、辐射俘获等总截面和与角度有关的微分截面,以及绝对光学振子强度和广义振子强度等;

(2) 各种不同形式交换势和极化势的进一步探讨;

(3) 重原子中电子(尤其是内层电子)运动的相对论效应的影响;

(4) 内壳层电子激发和双电子、三电子激发或双电子复合;

(5) 电子碰撞电离即(e,2e)过程,提供原子分子结构、电子动量谱和波函数信息;

(6) 电子-电子关联效应的影响;

(7) 利用极化电子束和极化原子靶研究自旋极化效应;

(8) 电子碰撞产生分子振动和转动态激发;

(9) 研究一些新现象,如后面讨论的某些特殊碰撞过程。

图 1.2.3 给出的是用快电子能量损失谱仪测量的 He 原子的能量损失谱图,纵坐标已经刻度为绝对光学振子强度。图 1.3.1 给出的是用此装置测量 He 原子的 $1s^2\,{}^1S \to 1s2p\,{}^1P$ 和 $\to 1s2s\,{}^1S$ 的绝对微分散射截面和广义振子强度,入射电子能量为 1.5keV[11]。由此可见,电子碰撞实验不仅能给出各种激发态结构,包括一些禁戒跃迁(如这里的到 $1s2s\,{}^1S$ 跃迁)、双电子激发态、自电离态的能量、谱形(如图 1.2.3 中),而且能给出动力学知识(如图 1.2.3 的绝对光学振子强度)。如果测量散射电子的探测器能转动角度,还可以测量微分散射截面和广义振子强度,如图 1.3.1。如果除了测量散射电子的探测器之外,还有测量被电离出来的电子的探测器,即(e,2e)实验,还能测量三重微分截面、电子动量谱,如图 6.4.1、图 6.4.5 和图 6.4.6 给出的几种原子分子轨道的测量结果。把上述测量的结果与理论计算的结果比较,可以得到原子分子的能级结构、波函数和各种相互作用知识,并检查各种理论的正确性。

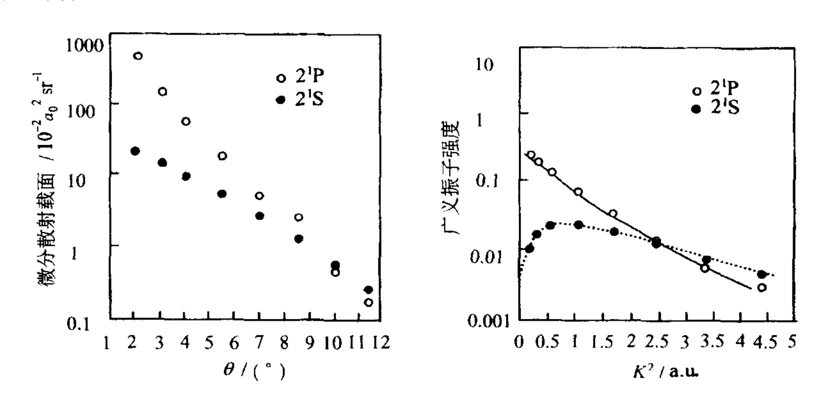


图 1.3.1 氦原子的绝对微分散射截面和广义振子强度

二、原子分子碰撞

碰撞实验中除用电子外,还可以用原子分子作为入射束,它们与原子分子碰撞过程在许多情况,例如在高温气体、高密度气体和等离子体中是广泛存在的物理现象,它们也是化学反应的核心。一种主要的研究方法是粒子束方法,利用超声射流、原子分子束、可调谐激光等可以得到各种特定状态的粒子,包括选择束中粒子的方向、能量、带电荷数、自旋极化取向以及各种激发态。用这些特定状态粒子与原子分子作用可以得到各种作用过程、反应通道、甚至反应过渡态和反应中间体的总截面和微分截面、作用机理,以及研究感兴趣的现象,其中许多已在上述电子碰撞研究内容中给出,在这儿特别有兴趣的是涉及化学反应过程的碰撞截面、能量转移、电荷转移、滞留时间和取向变化等。

由于处于不同能态和取向的分子的化学活性很不相同，例如处于激发态的分子的反应速率可以比基态分子快很多，并且反应过程和反应产物也可能不同。所以研究不同能态分子反应速率和机理，以及产物分子的能态分布，便成为真正理解化学反应的核心和关键，利用交叉分子束研究态－态反应动力学成为当前化学研究的重要前沿[64]。

三、离子碰撞

利用离子源和加速器产生的离子束研究原子分子物理也是20世纪60年代之后兴起的。这是由于产生的离子束是定向的；能量单一而且可调；电荷态可以选择，电荷剥离度很高。由于离子束作为炮弹来研究原子分子相对电子束的缺点(详见§7.1中讨论)，这方面应用逐渐减少。但90年代以来，用电子回旋共振源(ECR)和电子束离子阱(EBIT)可得到高剥离态离子，可以产生周期表内任何元素的离子，而且离子束可以是同位素(纯)；需要时还可产生极化离子源，而用离子束作为靶的实验来研究各种离子的特性有许多优点和独特之处，因此便得到很大的发展。

下面介绍基于离子束实验的一些主要研究内容[12]。

(1) 束箔光谱[13]

当快速离子通过薄箔时，如50nm厚的碳箔，箔中一个或多个电子会被离子俘获而使离子处于激发态，在随后的退激发过程中，发射各种波长的光，束箔光谱学就是通过测量这些光谱和时间延迟来研究各种离子激发态的能谱、寿命(束箔激发是瞬时的，约为10^{-15}s)、截面、能级超精细结构以及束箔相互作用机制等。

$$A^{q+} + B \rightarrow A^{(q-n)+*} + B^{n+}, \quad A^{(q-n)+*} \rightarrow A^{(q-n)+} + h\nu \tag{1.3.1}$$

(2) 共线快离子激光光谱

这是用波长可调的激光器和加速器产生的单能离子束在同一轴线上相互作用，使离子共振激发到待研究的能级上，以研究离子的能级特性。由于用了可调频激光器，可以选择激发到所感兴趣的能级。由于离子束聚速(velocity bunching)效应使快离子的多普勒增宽影响变小，由于共线作用使离子束与激光束夹角分散造成的共振吸收激光频率的分散大大减小，因此共线快离子激光光谱[14](collinear fast-ion-beam laser spectroscopy)，极大地提高了能量分辨率。

(3) 在电、磁场中的快速运动离子

运动离子在磁场中除产生塞曼效应外，还会产生斯塔克效应。

(4) 利用电子束与离子束碰撞研究离子的激发和电离截面[15]

(5) 离子的兰姆移位

长期以来,兰姆(Lamb)移位研究一直吸引人们的注意,到2000年,在德国GSI的重离子加速器上,已测量到类氢铀离子U^{+91}的1s能级的兰姆移位,结果为468±13eV。除了高Z类氢离子的兰姆移位研究外,类氦离子的兰姆移位研究也在进行,不过实验更加困难。这方面详见§2.2中兰姆移位部分。

(6) 辐射复合和双电子复合及其他电荷交换过程

辐射复合(radiative recombination)过程是电荷为q的离子俘获一个电子或靶原子中一个电子形成$q-1$电荷态离子或原子,同时放出光子的过程,也叫辐射重组。

$$A^{q+} + B \to A^{(q-1)+*} + B^{+}, \quad A^{(q-1)+*} \to A^{(q-1)+} + h\nu \tag{1.3.2}$$

双电子复合(dielectron recombination)是一个电子或靶原子中一个电子被离子俘获后处于离子的激发能级,这时释放的能量又激发了离子的另一个电子使处于激发态,形成的双电子激发离子是一个自电离态。

$$A^{q+} + B \to A^{(q-1)+**} + B^{+} \tag{1.3.3}$$

因此,双电子复合过程是另外一种方式形成的双电子激发态,它是Auger过程的逆过程,电子转移发生在离子与原子之间,也叫共振转移激发。对这些过程及其截面的研究是很有意义的,特别是在高温等离子体中是电子复合的一个主要过程。

高电荷态离子与原子碰撞可以产生电荷交换过程,发生电荷的单次或多重俘获和转移。对这一过程的动力学研究也是很有意义的。

(7) 负离子脱附

负离子与正离子和中性原子分子的性能有很大不同,负离子是由中性原子或分子和额外的电子束缚在一起的系统,由于中性原子分子的核外电子对原子核的库仑场屏散,额外的电子是依靠电子极化关联效应和交换效应被束缚住的。因此负离子的电子亲和能即额外电子的束缚能很小,一般不大于1eV,激发态很少,电子很容易离开,称为电子脱附(electron detachment)。此外,不存在稳定的双电荷负离子。电子脱附现象常常是在电子、光子或原子分子与负离子碰撞中发生,其作用截面很大,与入射粒子种类、能量和负离子的种类、结构和能量有关。通常惰性气体原子很难形成负离子,卤素原子的电子亲和能较大,较容易形成负离子。

四、某些特殊碰撞过程

在碰撞过程(主要是电子碰撞和光电离)研究中,会看到一些宽峰和窄峰,它们是最简单的原子分子理论不能解释的。实际上,它们是与一些精细相互作用、结构和特殊的碰撞过程相关连,例如,自旋轨道耦合作用造成的精细结构、分子的里德伯态、分子和原子的化学位移和结构等。涉及的特殊碰撞过程包括双电子和多电子激发过程或电离过程、自电离态、双电子复合过程、近阈伴线结构、超弹性散射、

Feshbach共振、振激和振离、后碰撞作用、形状共振、化学位移、Jahn-Teller效应、电离激发、彭宁电离、共振俄歇效应等。前面几种过程已讨论过了,现在介绍后面几种作用,对这些过程的物理机制的理解有助于我们开展相关的研究工作。

(1) 超弹性散射[16]

弹性散射是散射电子能量等于入射电子能量的过程,通常的非弹性散射是散射电子能量减少的过程,而超弹性散射(superelastic scattering)是散射电子能量增加的过程。实际上是处于激发态的原子分子(如用激光激发上去)被电子碰撞后回到基态,激发能给了散射电子。

$$e + A^* \rightarrow e' + A \tag{1.3.4}$$

(2) Feshbach共振[17]

Feshbach共振最早是由H.Feshbach在原子核物理研究中发现的,它是两个粒子靠近时形成的散射态与束缚态的共振跃迁现象。例如,两个碱金属原子碰撞时形成总自旋 $S=0$ 的单重态和 $S=1$ 的三重态分子,具有能级分布。通常大多数处在能量较低的三重态的散射态上,通过外加磁场大小可以改变单重态能级的能量,从而可以使处在单重态的某能级与三重态的散射态重叠,发生三重态的散射态到单重态某能级的共振跃迁。另外一种是低能电子与原子碰撞过程中,当电子具有的能量正好时,能共振跃迁到电子与原子形成的负离子束缚态,然后又分解为电子和原子,例如,对电子碰撞有

$$e + A \rightarrow A^{-*} \rightarrow e + A \text{ 或 } e' + A^* \tag{1.3.5}$$

回到原子基态的是弹性散射,电子不损失能量,回到原子激发态的是非弹性散射。例如,通过改变电子的能量可以在电子与氢原子的弹性散射中形成的Feshbach共振态有:$2s^2\ {}^1S$(9.549eV),$2s2p\ {}^3P$(9.736eV),$2p^2\ {}^1D$(10.115eV),$2s2p\ {}^1P$(10.179eV),…,括号内的数字即为电子具有的共振能量。为了确定此种共振态,用高分辨电子能量损失谱仪,固定电子能量损失值为零(弹性散射),改变入射电子能量,得到能谱中有共振峰,相应能量为上述括号内数字,它转变为氢负离子的相应激发态的激发能,在很短的时间内,氢离子又放出电子回到氢原子基态。也可以观测衰变到激发态氢原子 $2\ {}^2S$ 和 $2\ {}^2P$ 的非弹性散射中的Feshbach共振,如 ${}^1S$(11.7218eV)、${}^3P$(11.7513)等。它们通过测量电子能量损失值固定在10.2eV(氢原子的 $n=2$ 激发态)的入射电子能谱,或直接用一光子探测器符合测量从末态氢原子激发态瞬时衰变(2p激发态)和电场猝灭衰变(2s激发态)所产生的121.6nm的 L_α 光子来确定。

(3) 振激和振离[18]

振激和振离是在电子、光子、离子的碰撞电离过程中,处于高激发态的原子分

子在弛豫时产生的一种精细伴线现象，在内壳层电离中更容易发生，这时由于第一次电离造成势能突然改变，相随的弛豫过程会使处于激发态的原子分子的另一个价电子激发或电离。造成激发的是振激(shake-up)，是一些峰，造成电离的是振离(shake-off)，是连续谱。事实上，价电子被其他电子，特别是内层电子屏蔽，当一个内层电子被电离而发射时，原子分子的有效电荷会突然变化，屏蔽被微扰，引起价电子云重新分布。因而，伴随内层电子(或另一个价电子)直接电离，价电子以一定概率同时被激发到激发态(即振激)或发射出去(即振离)。例如，对电子碰撞情况有

$$\begin{aligned} e + A &\rightarrow e' + A^{+*} + e_{内} & 直接电离 \\ &\rightarrow e' + A^{+**} + e_{内} & 振激 \\ &\rightarrow e' + A^{2+*} + e_{内} + e_{价} & 振离 \end{aligned} \tag{1.3.6}$$

当然，如果价电子是在激发态，也可能同时退激发，即振落(shake-down)。守恒定律要求这个跃迁只有主量子数 n 变化，跃迁前后轨道的其他量子数不变，即 $\Delta l = \Delta s = \Delta j = 0$。例如，氖原子发生内层 1s 电离，即一个 1s 电子跃迁到电离连续区，如果外层 2s 和 2p 电子未发生能级跃迁，这就是直接电离(光电离或电子碰撞电离)；如果同时一个价电子在突然近似下激发到更高的束缚态能级，且自旋同向，如 2p 到 3p，这就是振激；如果一个价电子到电离连续区，这就是振离，它们是相互竞争过程。当测量电离电子能谱时，会看到直接电离主峰和能量较低的若干振激峰以及能量更低的连续振离谱等伴线结构，如图 1.3.2 所示。实际上振离谱很弱，图上已被放大了。在电子碰撞测量能量损失谱中，直接电离是超过电离阈的连续谱，振激峰叠加在这个连续谱上，而振离谱则湮没在连续谱内。

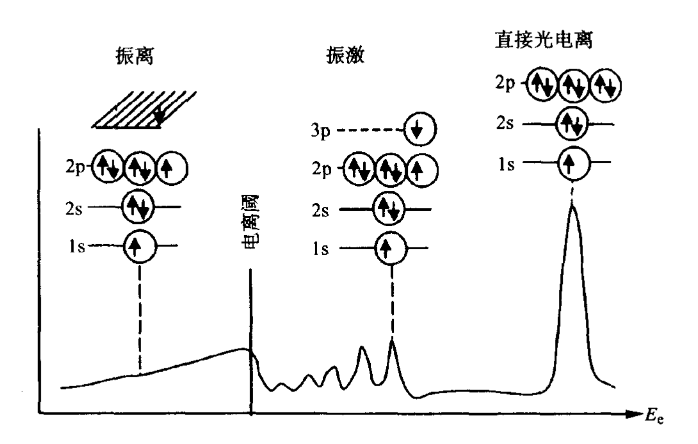


图 1.3.2　氖原子 1s 光电子能谱图上出现的直接光电离和振激、振离伴线

(4) 后碰撞作用[19]

后碰撞作用 PCI(post-collision interaction)是碰撞中敲出电子(如光电离电子、电子碰撞电离电子)或散射电子与跟着这个过程的另外物理过程产生的出射电子(如俄歇电子)同剩余离子之间的一种作用。这种作用要求前面出射电子的能量较小,随后出射的电子能量比它大,在后出射电子未追上先出射电子之前,先出射电子是在正一价电荷芯的库仑场中运动,当追上后则是在正二价电荷芯的库仑场运动,需要多克服一些势能,因而出来后的能量要减少。而后出射电子正好相反,能量要增加。因此,PCI 会引起随后出射电子的谱线位置移动(能量损失)和非洛伦兹谱形增宽。例如,在光电离情况下有

$$h\nu + A \rightarrow A^{+*} + e_{A慢} \quad \llcorner\!\!\rightarrow A^{2+*} + e_{A快} \tag{1.3.7}$$

这种作用常涉及电子碰撞自电离、光电离或电子碰撞电离后俄歇过程等。例如,低能电子与 He 产生的非弹性散射双电子激发态,当散射电子剩余能为 20eV,自电离到 He^+ 基态的自电离电子(能量 45eV)有比散射电子快的速度,就有 PCI 作用,而到 He^+ 激发态的自电离电子(能量 4eV)就没有。再如,近阈内壳层光电离或电子碰撞电离产生的俄歇电子的能量比电离电子的能量大很多,通常就有 PCI 作用。能量发生位移,谱形变得不对称,入射光子或电子能量越低越明显。

(5) 形状共振[20]

形状共振(shape resonance)是在电子散射或光电离过程中,低能散射电子或电离电子被吸引势与排斥势组合作用形成的有势垒的单阱或双阱势中暂时被捕获的一种共振现象。例如,SF_6分子的 S 原子的一个 2p 电子处在六个负电性 F 原子形成的笼子中,电子离中心的正电性 S 原子较近,外层电子被屏蔽,于是 S 的 2p 电子受一个净吸引力作用,处在内阱中。更远处,电子受分子离子的吸引,处在外阱中。在中等距离由于负电性原子的存在,可能导致形成一个膺势垒。因此,在此种双阱势中,原子分子内的一个电子被激发到的能态或低能入射电子与原子形成的能态的能量大于电离能,但小于势垒高度,由于隧道贯穿效应而有一定概率跑出去。经常在对入射能量的微分截面或积分截面谱中或电子能量损失谱中在电离能或激发能后几 eV 看到,往往是短寿命,因而是宽共振,在 eV 量级。例如,SF_6分子的 S 原子的 2p 电子被激发到 t_{1u}态就会得到一个形状共振。再如,上述 Feshbach 共振中共振峰宽度均很窄,宽的也只是几毫电子伏,而在非弹性共振中在超过氢原子第一激发能的地方有一个宽共振^1P(10.215eV),它就是一个形状共振。实际上在分子价和内壳层电离阈之上出现宽的形状共振是较常见的现象。

(6) 化学位移[21]

原子中的内层电子受原子核库仑引力和核外其他电子的斥力作用,任何核外

电荷分布的变化都会影响内层电子的屏蔽作用,当外层电子密度减少时,屏蔽作用减弱,内层电子的结合能增加,反之结合能将减少。如果原子是被化合在分子内或处在固体的一个晶格位置上,它的外层电子密度将会受周围其他原子或电子所产生的电场影响而发生变化,因而在光电子能谱图上会看到谱峰位置移动。通常把原子的内层电子结合能随原子周围化学环境变化的现象称为化学位移。例如,在光电离情况下有

$$h\nu + AB \rightarrow AB^{+*} + e(AB) \qquad [E_e(AB) \neq E_e(A)] \tag{1.3.8}$$

除了能量移动之外,还会发生谱峰分裂,形成精细结构。例如,在三氟乙酸乙酯分子中,有 4 个 C 原子,3 个 F 原子,2 个 O 原子,5 个 H 原子,与 4 个 C 原子形成价键的原子情况各不相同,即 4 个 C 原子所处的化学环境均不同,它们的化学位移也就不同。因此,在这个分子的 C 原子的光电子能谱中可以看到 4 个位移量不同的 1s 峰。

除化学环境变化引起内层电子结合能位移外,许多物理效应也会引起结合能移动。例如:自由分子的压力效应、凝聚态的固态效应和热效应等。因此,在实际研究工作中,要根据研究对象,区分哪些是要研究的因素,哪些位移是干扰因素,必须设法清除或校正。

(7) Jahn-Teller 效应[22]

在测量具有简并态的分子的电子跃迁时,例如,当分子的某个简并的电子亚壳层被电离时,有时在分子谱中相应的电离峰会发生分裂或展宽,这一效应称为 Jahn-Teller 效应。这是由于在分子中存在一些对称简并态,如非线形多原子分子中的二重简并态 E 和三重简并态 T。一般讲,分子形变到某些低对称性平衡几何构形时,非线形分子的轨道简并态是不稳定的,容易受高对称性分子的一种特殊振动方式(Jahn-Teller 活性振动)的影响,简并态会消失,称为 Jahn-Teller 定理。因而,如果产生的分子离子是处在轨道简并态,就可能有活性振子的强激发,使简并消失。例如,C_2H_6 的基态价电子组态为$(2a_{1g})^2(2a_{2u})^2(1e_u)^4(3a_{1g})^2(1e_g)^4$,它的从基态的二重简并态 $1e_g$ 或 $1e_u$ 到$(1e_g)^{-1}$或$(1e_u)^{-1}$的电离谱峰就存在由于 Jahn-Teller 效应的展宽,这是由于它们均会分裂成两个成分,间隔约为 1.2eV。如果用能量分辨大于 1eV 的谱仪去测量,则不能把它们分开来,而得到的是展宽的单峰[22]。如果用能量分辨好的谱仪去测量,则可以得到清楚的双峰。

(8) 电离激发

电离激发(ionization-excitation)是原子分子被电离后处于激发态的过程。例如,用电子碰撞产生

$$e_a + A \rightarrow e'_a + e_b + A^{+*} \tag{1.3.9}$$

形成电离激发态的散射电子能量 E_a(或能量损失值)和敲出电离电子的能量 E_b 是连续的,$E_b = E_0 - \varepsilon - E_i - E_a$,但两者之和为常数,$E_a + E_b = E_0 - \varepsilon - E_i$,这儿 E_0 为入射电子能量,ε 为电离能,E_i 为离子激发能。这一点与自电离态形成的离子激发态不同,在那儿能量损失值 $E_0 - E_a$ 和 E_a、E_b、$E_a + E_b$ 均为固定值。

(9) 彭宁电离[23]

彭宁电离(Penning ionization)是处于激发态的原子与处于基态的原子分子碰撞,使后者电离而自身回到基态的过程

$$A^* + M \rightarrow A + M_i^+ + e \tag{1.3.10}$$

显然这个过程要求原子的激发能 E_A 大于分子的电离能 ε_M。M 的下标 i 表示 M^+ 离子的各种电离态,因此测量敲出电子的能量分布 E_e(称为彭宁电离电子谱 PIES)可以研究原子分子的电离态结构。设分子电离态的激发能为 E_i,则有

$$E_e = E_A - \varepsilon_M - E_i \tag{1.3.11}$$

(10) 共振俄歇效应和双俄歇效应[66]

一般的俄歇效应是原子的内壳层电子被电离后,它外面壳层的电子回填后的多余能量又将另一个电子电离的过程,后被电离的电子称为俄歇电子。共振俄歇效应(resonant Auger effect)是指原子的内层电子不是被直接电离,而是被激发到外层空轨道上,这时电子回填内壳层空穴后的多余能量可以使那个激发电子电离,或使其他一个电子电离。在这个电子的电离过程中,还可能使那个激发电子再电离、振激或振落。共振俄歇效应的另一特点是这个内电子激发到不同的激发态的共振俄歇跃迁概率或能级宽度大致相同。这是因为这一宽度应为外层激发能级宽度和内层空穴宽度之和,虽然不同外层激发能级的宽度差很多,n 越大越窄,但对应同一个内层空穴,它的宽度比外层的大很多,总的宽度就差不多了。在普通俄歇效应和共振俄歇效应中还存在一定的概率(约 5% - 20%)发生双俄歇效应(double-Auger effect),在这种情况下,外层电子回填后多余的能量同时将两个俄歇电子电离出去。

§1.4 团　　簇

一、一般情况

原子除了聚合成稳定的分子和具有未配对电子、物理上稳定而化学上不稳定的自由基外(也有少量的稳定自由基分子,如 NO),大量的原子和分子还可以聚合成固体,包括纳米材料和高分子聚合物——塑料。然而介于原子分子与固体之间,若干个原子或分子还可以聚合形成微小集团,包含几个一直到成千上万个粒子。我们把这

个集团分子称为团簇(cluster)。

第一篇介绍团簇的文章发表于1942年,当时用超声绝热喷射加冷凝过程方法产生团簇。后来出现了用几到几万电子伏能量的惰性气体离子束轰击并溅射二次离子来产生各种团簇的方法。到了60年代末期之后,激光技术的应用和普及使团簇的研究更加兴旺。目前已制备出原子个数 n 高达 10^6 个的团簇 X_n,除了形成中性团簇外,还可以形成带正、负电荷的团簇离子。因此可以从实验上研究原子团簇结合的规律和性质变化的规律,如原子的基态和激发态能级结构如何随团簇的原子个数 n 和其几何形状变化。

任何元素都可以形成团簇和团簇离子。实验上对金属元素、惰性元素的 X_n 以及盐类和合金的 X_mY_n 都已累积了大量的数据。其中有一个特别引人注意的现象就是,像原子核(质子和中子组成的团簇)中存在幻数一样,团簇中也存在幻数。在 n 等于某些数字时,在质谱仪中出现的 X_n 信号(即丰度)比 $X_{n\pm1}$、$X_{n\pm2}$、…的明显增强,说明 X_n 比 $X_{n\pm1}$、$X_{n\pm2}$、…更为稳定,如图1.4.1所示铅团簇的质谱中的7和10[24]。团簇的离解实验结果与丰度谱十分吻合,相应于幻数的团簇离解速率有极小值(寿命长),也进一步说明幻数团簇的更稳定性。理论上仿照原子核的壳层模型,提出凝胶模型,假设电子运动在由其他电子和离子提供的平均场中,当团簇的凝胶和电子都被局限在很小的球或椭球内则有壳层结构,出现幻数。团簇的电离能和光电子谱实验结果也证实了壳层结构,例如在各壳层相继逐渐填满的过程中,电离能近似为一常数,而当一个壳层填满时,电离能便出现一次突变。

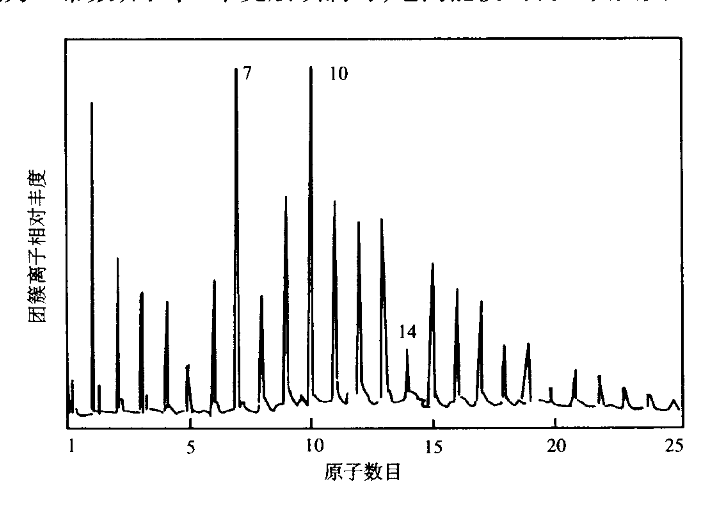


图1.4.1　铅团簇质谱

原子团簇介于单个原子和凝聚态之间,有人称它为介于物质气态和固态之间

的"物质第五态"。团簇的结构及物理化学性质随所含的原子分子数目增加而变化，达到一定尺寸后就具有固体性质。如几何结构最后成为晶格结构，电子能级大小和结构演变成能带。演变规律除有共性外，还有个性，与原子周围环境效应紧密相关，因此它的研究在表面物理、凝聚态物理、材料科学、量子化学、化学反应动力学等学科中产生了广泛的兴趣。从 1984 年发现 C_{60}稳定原子团簇之后，由于它制备方法简单，易于大量生产，因而更加拓展了通向团簇的实际应用道路。除了 C 团簇之外，其他原子和分子团簇的研究也蓬勃发展起来。例如，20 个 Au 原子的团簇最稳定，是金字塔式结构，更多个 Cu 可形成笼形或管子，用金团簇做成一维、二维量子点阵排列，用 Al、Co、Fe、Mo、Ti 和 TiN 团簇做成薄膜可产生巨磁阻效应，以及 Ge、Si 团簇的发光增强现象等。

二、C_{60}团簇与 C_{60}团簇固体[25]

1984 年 E.A.Rohlfing 等用飞行质谱仪研究在超声氦气流中激光蒸发石墨所得产物(烟灰)中的碳原子团簇时，除了证实在 $n<30$以下出现幻数 3、11、15、19 外，还发现在 $n>30$以上存在 $n=60$ 和 70 的幻数，但未进一步讨论 C_{60}的结构，只是错误地用线性链簇解释新的质谱，因而错过了一次伟大的发现。1985 年 H.W.Kroto(英)和 R.E.Smalley(美)，R.F.Curl(美)等合作重复上述实验，但通过严格控制调节实验条件以使团簇体系更加接近平衡状态，因而稳定的团簇有更大的相对丰度。他们得到的 $n=40$ 到 120 之间的质谱中仅观察到 C_{60}和 C_{70}的质谱峰，且 C_{60}的丰度远大于 C_{70}，而其他的 C_n讯号均仅成了微弱的背景，如图 1.4.2 所示。这表明 C_{60}具有极高的稳定性，不可能是链状结构。为了解释 C_{60}的超稳定性，他们提出了 C_{60}的中空封闭球形笼状结构设想，如图 1.4.3 所示，它是由 20 个六边形环和 12 个五边

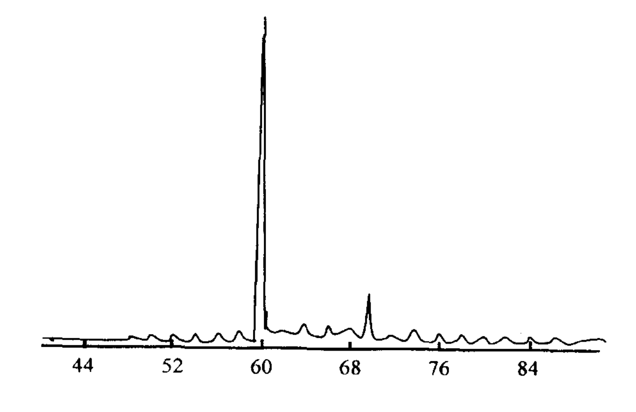


图 1.4.2　C_{60}和 C_{70}的质谱图

形环组成的32面体，其中五边形环只与六边形环相邻，而不相互联接。它的60个顶角上每个都有一个C原子，每一个碳原子都是在两个六边形和一个五边形的相交点。相邻的C与C之间既不是像金刚石晶体那样的构成sp^3杂化结构，又不是像石墨晶体那样的构成层状sp^2杂化结构，而是一种介于sp^2和sp^3杂化之间的新形态。其中碳六角环的电子轨道是sp^2杂化，五角环的电子轨道是sp^3杂化。每一六角环都类似一个苯环，因此，C_{60}是非平面三维芳香体系，在近似球状的笼内和笼外围绕着π电子云。这实际上是由单纯的C元素结合成的稳定分子，直径为0.71nm。他们三人因此获得1996年诺贝尔化学奖。

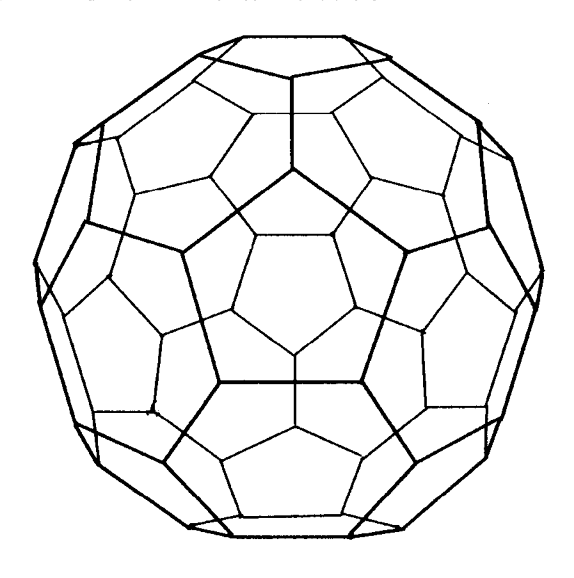


图1.4.3 C_{60}的笼形结构

C_{60}的英文名字为fullerene，Fuller是建筑学家名字，曾设计过类似形状建筑，ene是烯类。中文常把这一类笼状分子称为富氏烯，包括C_{60}、C_{70}等。球状的C_{60}富氏烯又叫布基球(Bucky-ball)。现在已经清楚C_{60}是用电弧或激光在高温(约2000℃)环境下产生的过饱和碳蒸气，借助于与He(或其他惰性气体)分子的碰撞而自发地形成。最初形成蛇形碳原子链，当碳链足够长(如30~40个碳原子)时，碳链相互联接，形成芳香环，随后在惰性气体分子碰撞下自发地卷曲，形成封闭笼形结构(其体系能量低)。

C_{60}是球形笼状结构的一个证据是它的核磁共振谱，C元素中同位素^{12}C的丰度为98.89%，是偶偶原子核，核自旋$I=0$，没有核磁共振信号。^{13}C的丰度虽然仅占1.11%，但$I=1/2$，给出核磁共振信号。实验给出的C_{60}的核磁共振谱仅有一条^{13}C

单峰,化学位移143ppm,这说明 C_{60}中的60个C原子是等效的,与Kroto模型一致,每个C原子处在两个六边形环和一个五边形环的交点。C_{70}的核磁共振谱有5条,这是因为 C_{70}是椭球形,C原子有5种对称位置。C_{60}的红外吸收光谱实验表明有4个峰,波数为1430、1182、577和527cm^{-1},与Kroto理论预期一致,也表明 C_{60}的球形笼状结构。在紫外区有3个强吸收峰,波长为328、256和211nm。可见光区吸收较弱。实验给出 C_{60}的第一电离能为7.4eV,第一激发能为2eV,第一亲和能为2.6eV,因此,C_{60}分子很稳定,十分坚实。

1990年W.Kratschmer和D.R.Huffman等发现用石墨棒电弧法在200托*的He气中电弧放电可以大量产生由 C_{60}团簇构成的 C_{60}固体,这种稳定的 C_{60}固体成为继金刚石和石墨之后碳的第三种同素异构体。它们可溶于极性较强的苯、正乙烷、二硫化碳有机溶剂内,用色谱法可以分离 C_{60}与 C_{70}等。因此,可以大量提供研究样品,使 C_{60}的研究又迈进一大步。

C_{60}固体为面心立方密堆积,室温下晶格常数 $a=1.417$nm,非常软,在任何方向上都可以用较小压力使之变形。一个大气压下,400℃升华,500℃熔化,在空气中450℃开始燃烧。固体内 C_{60}分子之间是范德瓦尔斯力,每个 C_{60}分子的凝聚能为1.6eV,约为C-C键能(3eV)的一半。纯净的 C_{60}晶体不导电,1991年贝尔实验室的A.F.Hebard等发现 C_{60}团簇固体掺杂碱金属后,常温下呈金属电导性,低温下出现超导性,这更加引起了化学和物理学家重视。现在达到的超导转变点温度 T_c(K)分别为19(K_3C_{60})、30(Cs_3C_{60})、33($RbCs_2C_{60}$),显然已大大打破有机物超导体的 T_c最高记录。

三、碳纳米管和碳纳米洋葱[26]

C_{60}是球状笼形结构,除了 C_{60}外,还有一系列的笼形结构富氏烯,它们是椭球状笼形结构。如沿垂直于 C_{60}一个五度轴的赤道面处剖开,增加一圈10个碳原子,就形成 C_{70}椭球结构,增加两圈即为 C_{80}。如沿垂直于 C_{60}三度轴的赤道面附近剖开,可以增加一圈18个碳原子或二圈,就形成 C_{78}、C_{96}椭球结构。因此,丰度图中有 C_{60}、C_{70}、C_{78}、C_{80}、C_{90}、C_{96}。当然,1998年也发现了具有纺锤形结构的 C_{36},其直径为0.5nm。

如果增加的圈数很多,就形成两端戴着半个球形帽子的管状,称为碳纳米管或布基管(Bucky-tube)。它也可以是两端不戴帽子,是在1991年由R.E.Smalley提出,同年S.Iijima用直流电弧放电方法在石墨阴极上得到。碳纳米管除可看作是

---

* 1托 = 1.33322×10^{2} Pa。

布基球演变生长出来的微细管外,通常把它看作是由层状结构的石墨卷绕起来形成的,直径仅有几到几十 nm、长度可达几十 μm、甚至几 mm,最小的外径仅 0.33nm,它们也称碳纳米丝。

电子在碳纳米管内的运动在径向上受到限制,表现出典型的量子限制效应,而在轴向却不受任何限制,可以认为碳纳米管是典型的一维量子线。此外,开口碳纳米管中心还可吸入并存放各种物质,如金属、氧化物、极性分子,从而改变某些性质。可以在碳纳米管的外面包覆或在管中填充或在管内通过化学气相反应来制备一维纳米材料,这种低维半导体材料的制备是多年来凝聚态物理的研究热点之一。

碳纳米管有很奇异的导电性,由于结构的不同,它可以是禁带很窄的半导体(如 0.008eV),或是中等禁带宽度的绝缘体,也可以成为很好的金属导体。甚至在同一根碳纳米管上,由于结构的变化,在碳纳米管的不同部位也可以呈现出不同的导电性质,而在两处不同的导电性质部分的交接处会形成一个异质结,具有整流作用。这些电学性质由卷绕形成的方式不同而不同,与微管的直径、卷绕的螺旋度、微管长度等有关。

碳纳米管还有奇特的量子输运性质。在一根碳纳米管两端加上电压后,测量通过的电流和所加电压关系曲线(I-V 曲线),发现它不遵从经典的欧姆定律,I-V 曲线表现为阶梯状函数。如果在碳纳米管上再加一个栅级,固定两端电压,只变化栅级电压,发现 I-V 曲线表现为分离的梳状函数。梳状函数的每一个峰都具有一定的宽度,而峰与峰之间有一定的间隔。这一现象可以用半经典理论解释,把 100nm 长的碳纳米管看作一个具有微小电容 C 的电容器,当有电荷量为 Q 的外电子注入时,电容器的电压变化为$\Delta V = Q/C$,若 C 足够小,只要注入一两个电子的电量就会产生足够高的反向电压使电路被阻断,而当被注入的电子运动出电容器时,电流又可以通过电路。这就是库仑阻塞效应。当然严格地应当用电子在势阱中运动具有离散能级的量子力学来解释。1998 年人们已成功地利用单层独根碳纳米管和三个电极制成可在室温下工作的场效应三极管,当施加合适的栅极电压时,碳纳米管可由导体转变为绝缘体,从而实现二进制状态的转换,这标志着用碳纳米管制作量子电子学器件方面已迈出重要的一步。

此外,碳纳米管还具有优异的场致电子发射特性,这是由于它的长度和半径比非常大,有很大的定域尖端场增强效应,电荷在尖端的积累还会造成有效功函数(真空势垒)的非线性下降。

碳纳米管还具有非凡的力学性质,理论计算表明,它应具有非常好的强度和韧性。例如,由一层碳原子的六方网格卷曲而成的单层碳纳米管的强度估计为钢的 100 倍,而比重只有钢的六分之一。它的最大延伸率可达 20%。另外它的热稳定性也很好,真空中可达 2800℃,大气中也可达 750℃,是复合材料中加强材料的优秀候选者。

可以有许多方法制备碳纳米管,除了制出单根的碳纳米管以外,也可以是由不同直径的微管同轴地套构在一起,其管壁间的间距约为石墨的层间距大小,约为0.34nm。还可以是排成阵列而成束,它们是自由取向,管之间或夹有碳纳米颗粒或烧结在一起。1996年中国科学院物理研究所解思深等发现一种方法,制备出大面积(3mm×3mm)、高密度、高纯度、管径一致而管与管之间又离散分布的碳纳米管阵列,每一管的管径为20nm,管距为100nm,长可达90μm。

1992年D.Ugarte用强电子束辐照方法轰击碳纳米管,使它的结构发生畸变后逐渐非晶化,继而收缩趋于球形,最后得到一些封闭的多层石墨的球形笼子结构,称为碳纳米洋葱或布基洋葱(Bucky-onion)。例如,四层的碳纳米洋葱,直径$\varphi=2.72$nm,中心为一个C_{60}分子($\varphi=0.7$nm),向外依次为C_{240}、C_{540}、C_{960},相邻笼子间的间距约为0.34nm,与石墨层间距差不多。实验上最大观察到了约有70层(直径47nm)的碳纳米洋葱。

碳纳米洋葱的光谱与星际尘埃的光谱符合较好。一开始Kroto猜想星际尘埃的成分为碳原子簇,但它的光谱与已知的碳素材料(包括布基球)的光谱不符,看来碳纳米洋葱才有可能是星际尘埃的主要成分。

除了用碳原子作成的纳米管之外,用其他材料和复合材料也作成了纳米管,如WS_2,Bi_2S_3,ZnS,GaN,BN,AlN和Eu_2O_3等,它们最长已作到几十μm。除了用层状物质卷绕方法外,也发展了其他一些方法[26]。

通常把尺度在1~100nm的材料称为纳米材料,由于它在电学、光学、力学、磁学和热学等方面都显示了许多独特的性能,必将在许多领域获得很大应用,纳米工程(nanotechnology)在21世纪已引起各国政府的高度重视。纳米管是准一维纳米材料家族中的重要成员。由于它具有高体积百分数的比表面,从而展现出高的化学活性和奇特的物理特性,通过物理和化学的修饰方法,还可以赋予纳米管新的功能特性,在信息元件、生物传感器、分子机器、智能药物、微工具和宇航高级材料等领域中有重要的应用前景。

§1.5　超精细能级结构和精密测量

这包括原子核的电、磁矩与原子内、外电磁场作用和同位素效应产生的核超精细分裂以及高阶量子电动力学效应产生的超精细分裂,如兰姆移位和g因子的精确测量。这方面研究虽然已开展几十年,但由于其巨大的理论意义和应用意义,如对量子电动力学的检验,原子频标和激光分离同位素,磁共振成像技术在医学和生物学中的广泛应用,以及由于各种高分辨能谱技术如波谱技术和激光光谱技术的发展,还有粒子阱技术的发展,使电子、离子甚至原子、分子处于几乎完全静止的无微扰的"自由"空间,因而使超精细能级结构的研究仍成为当前的一个活跃前沿。

在这一领域拉姆齐(N.F.Ramsey)因发明分离振荡场方法并用到氢微波激射器(maser)和其他原子钟,德默尔特(H.G.Dehmelt)和保罗(W.Paul)因发展离子捕获高精密测量技术,特别是在标准确定中起重要作用而获1989年诺贝尔物理学奖。霍尔(J.L.Hall)和亨施(T.W.Hänsh)因在超精细激光光谱学,包括光学频率梳技术的贡献而获2005年诺贝尔物理学奖。在这里举一个原子钟例子详细讨论,具体技术问题在最后一章再讨论。

一、计量标准

在日常生活和科学实验中,常需要回答:事件是在什么时刻发生的?事件持续了多长时间?这就需要时间标准,或叫时间单位,通俗称为钟。

在介绍时间单位前先介绍一下国际单位制的形成[27]。物理学是一门建立在实验基础上的科学,为了准确地描述各种物理现象,引入了“物理量”的概念。每个物理量都可表示为一个纯数和一个单位的乘积,如12cm长。纯数较为简单,已统一到用十进制,但单位的确定较为困难。单位是选定参考量,所有同类量都用它表示,如各种长度都用m表示,各个国家和地区均有统一的标准。从整个物理学考虑,要求所有单位能形成一个合理的逻辑体系,用以进行物理量和物理定律之间各种关系的一贯完整的数学表示。这就是要建立一种由某几个基本单位构成的一贯单位制。这里有三个问题要解决:选择哪几个单位作基本单位;如何确定最方便的单位;用什么实物体现这个单位的标准。这些是计量学的任务。

实际上在人类的生产生活的历史长河中早就形成了一系列的各不相同的单位,如中国的尺、斤、秒,英国的英尺、磅、秒。最早的单位制是以力学上三个基本量——长度、质量和时间的单位作基本单位,其他均是导出单位。在1889年第一届国际计量大会上批准了永久保存在巴黎的国际计量局中的一根铂铱合金米棒和一个铂铱合金千克砝码作为原器的长度和质量单位标准。但实际上只用三个基本单位是很不方便的,例如,电学、磁学、光学中就发展了一些实用单位制。但这些也带来很大的不便和混乱。二次大战后,随着各国的国际合作、商业往来和科技交流更为密切,促进了单位制的统一,在1960年第十一届国际计量大会上正式通过并命名建立起“国际单位制”即SI制。现在它包括7个基本单位,包含物理学的力、热、电、光和原子物理各个方面:长度(米,m)、质量(千克,kg)、时间(秒,s)、电流(安培,A)、热力学温度(开尔文,K)、光强度(坎德拉,cd)和物质的量(摩尔,mol)。另外还有两个辅助单位:平面角(弧度,rad)和立体角(球面度,sr),47个导出单位。辅助单位既可当作基本单位又可当作导出单位。当然国际单位制不是一成不变的,随着物理学各分支学科的发展,使这些单位的数目和定义均有变化,例如,基本单位由6个到7个,导出单位由27个到47个。最大的本质变化是用来作标准的实物和现象的变化。过去的标准是以经典物理学为基础,以宏观实物或现象为标

准或不变量来定义基本单位和导出单位,如铂依米棒和千克砝码。但它们仍然会由于各种外部因素和物质内部结构随时间变化而变化,如国际米原器的相对精度为 10^{-7},国际千克原器的相对精度为 10^{-9}。随着原子物理学和量子力学的发展,人们发现一些微观物理现象和物理量的稳定性和重复性大大超过宏观现象,用它们作物理量的计量标准,其精度要高得多。下面我们首先从时间标准讨论起。

原则上说,某个物理现象具有重复性变化过程就可以用作钟。例如古代的日晷、刻漏,用单摆的旧式钟,用游丝的手表,以及用石英晶体振动的现代石英钟。但这些周期必须要用时间标准来校准。

过去在物理学中时间标准一直是以天体运动为基础来确定的。长期以来一直沿用地球自转一周为一天作标准,一平均太阳日是太阳(或任一恒星)回到同一位置的时间,由此定义了秒,1 秒=1平均太阳日的 86 400 分之一。但后来,随着对测量精度的要求提高,人们发现太阳年长短和地球自转速度并不是完全不变的。如太阳年每世纪约增长 0.5 秒,北半球的地球自转速度夏季大些,冬季小些,而且逐年减小。这一不稳定(10^{-3}秒/天,相当 10^{-8})虽比机械钟好得多,但比石英钟差。1956 年国际上重新定义秒为 1900 年的太阳回归年的 31 556 925.974 7 分之一,使精度提高了许多个量级,但作为标准很不方便。

实际上由于原子物理学和量子力学的发展,物理学已经从宏观世界进入微观世界。人们在研究微观领域的规律时,发现其中的量子效应比宏观现象具有更好的不变性。例如,某些原子的能级具有很精确的能量,在特定条件下在这个原子的某两个能级之间的跃迁所产生或吸收的辐射频率是非常精确、稳定和重复的,是很理想的不变量,十分适合用来定义计量单位。再如,某些基本物理常数也是一类很好的不变量,它们的数值不随时间和地点变化,在世界各地、甚至宇宙空间内普遍适用。例如,真空中光速 c 是一个基本物理常数,无论是太阳、遥远星系来的光,还是电灯光,它们的速度都是一样的。引力常量 G、普朗克常量 h 等也是很好的不变量。

这个变化终于在 1960 年第十一届国际计量会议上开始反映出来,这次会议决定改用同位素 ^{86}Kr 原子放电时的 $5D_5 \rightarrow 2P_{10}$ 跃迁产生的一条橙色光在真空中的波长的 1650763.73 倍作为长度单位米。接着在 1967 年的第十三届国际计量大会上,人们终于抛弃了几千年沿用的基于天文观测校准的钟,而决定采用原子钟。秒定义为海平面上的 ^{133}Cs 原子基态的两个超精细能级在零磁场中跃迁辐射的周期的 9 192 631 770倍。有了原子钟后,美国的霍尔(J.L.Hall)利用 CH_4 稳频的 He-Ne 激光技术和饱和吸收光谱技术,通过与 Cs 原子钟的标准频率比较,精确测定了光在真空中的频率 ν,再用由激光伺服控制的法布里干涉仪精确测定此激光的波长 λ。从而由关系 $c=\lambda\nu$ 得到光的相速度,在真空中也即光的群速度。而传统方法是通过测量光通过的距离 L 和时间 t,由关系式 $c=L/t$,得到光的群速。用这一方法使

光速的测量精度提高两个数量级，所以 1983 年第十七届国际计量会议上正式通过了用时间单位和光速值导出的米的新定义。“米”是光在真空中在 299792458 秒分之一时间间隔内通过的路程长度。这样定义后 c 成为无误差的常数，c = 299 792 458m/s，长度测量的精度只取决于激光器频率的测量精度，长度标准与时间标准归一。

从 1990 年起导出单位中的一些电学计量单位也正式采用由量子跃迁的有关效应来定义，它们是电压和电阻单位。电压单位（伏特，V）用超导交流约瑟夫森效应的跃迁频率和约瑟夫森常量 K_{J-90} = 483 597.9GHz/V 来定义。这个效应是他在 1962 年预言的，并获 1973 年诺贝尔物理学奖。在一个由两块超导体夹一层薄绝缘体构成的约瑟夫森超导隧道结的两端不加电压时会存在一股很小的超导隧道电流，但如加上不为零的直流电压 V 时，则会产生交变超导电流，其基频 ν 与 V 成正比，$\nu = 2eV/h$，还有丰富的谐波分量。为了易于测量，外加一个频率为 ν_1 的微波场，它会对交变电流起频率调制作用，当调制频率满足

$$2eV/h = n\nu_1$$

时，就会产生直流分量，在直流 I-V 特性曲线上出现一系列台阶。在实际测量时，固定辐照频率 ν_1，改变电压 V，每当满足上述关系时，则会在 I-V 曲线上出现电流台阶。这里 e 是电子电荷，n 为整数，$2e/h = K_J$ 就是约瑟夫森常量，它的 1998 年 CODATA 推荐值为 483 597.898GHz/V。显然实验上通过测量 V 和 ν_1 可以确定 K_J，实验上发现，K_J 与辐照频率和功率、电流、台阶数、超导体类型及超导结的型式等无关，与由理论上 $2e/h$ 预言的一致。反过来，利用已知的 e 和 h 值算出 K_J，通过测量到的 ν_1 绝对值可定出电压 V 的绝对值，与测量的 V 值比较就可给出电压单位伏特标准。

电阻单位（欧姆，Ω）用量子霍尔效应朗道能级跃迁中的克里青常量 R_{K-90} = 25812.807Ω 来定义。这个效应是 1980 年克里青在低温和强磁场下测量金属－氧化物－半导体场效应晶体管的反型层中霍尔效应时发现的，并获 1985 年诺贝尔物理奖。当栅压 V 增加时，即反型层中电子密度增加时，霍尔电阻出现一系列台阶：

$$\rho_{xy} = -V/I = h/ie^2$$

$i = 1,2,3,\cdots$，为填满的朗道能级数。$R_K = h/e^2$ 即克里青常量，可以由 h 和 e 的精确值得到，它的 1998 年 CODATA 推荐值为 25 812,807 572Ω。于是由 R_K 值可以从测到的第一个台阶的霍尔电阻值比较可以定义电阻单位。电流单位定义未修改。由于这些变动，使我国的电压单位值增大 8.90×10^{-6}，电阻单位值增大 1.53×10^{-6}，电流单位值增大 7.37×10^{-6}。

注意，CODATA 推荐的 1998 年 K_J 和 R_K 值与 1986 年推荐的 K_{J-90} 和 R_{K-90} 值不

一样,精度已有较大提高。因此,根据约瑟夫森效应与 K_J 和量子霍尔效应与 R_K 确定的电压和电阻国际单位 V 和 Ω 与由 K_{J-90} 和 R_{K-99} 确定的单位 V_{90} 和 Ω_{90} 就不同,后者是 1990 年国际计量委员会为了实现测量的国际一致性而确定的,称为约定单位,它们之间有关系

$$V_{90} = \frac{K_{J-90}}{K_J}V, \quad \Omega_{90} = \frac{R_K}{R_{K-90}}\Omega$$

我们相信,随着科学技术和原子物理的迅速发展,今后这种趋势还会延续。将会有更多的基本单位和导出单位采用这种频率和基本常数作为不变量来定义。例如,最为现实的一个是原子质量单位“千克”。美国普里查特利用原子(也可用带电离子)在磁场中的振动频率取决于原子质量这一效应,通过精确地测量某种元素(如硅)的单个原子的质量,则千克就可以用该元素的某个原子数目来定义。目前这种原子称重法的精度已经比现有的称重精确 20 ~ 100 倍[28]。

二、原子钟[29]

现在再回来详细讨论原子钟本身。它是以原子能级之间的量子跃迁作为时间频率标准的,原子钟最终成为时间标准是基于以下三方面的理论和技术工作:原子光谱的超精细能级结构的研究,分子束磁共振技术的发展以及分离振荡场方法的建立。后两种技术将在最后一章详细介绍。

现在应用的主要有两种钟:氢钟和铯钟。它们所利用的能级结构如图 1.5.1 所示,均利用基态能级的超精细分裂,由于 ^{1}H 和 ^{133}Cs 原子都只有一个价电子,基态处在 $l=0$ 的 s 轨道上,原子态为 $^2S_{1/2}$ 态,因此,不存在电子的自旋 - 轨道磁作用分裂,但存在电子运动产生的磁场与核自旋磁矩之间的超精细磁相互作用。核磁矩 $\boldsymbol{\mu}_I$ 和它的数值 μ_I 分别为

$$\boldsymbol{\mu}_I = \boldsymbol{I}g_I\frac{e}{2m_p} \tag{1.5.1}$$

$$\mu_I = \sqrt{I(I+1)}\,g_I\mu_N$$

式中 g_I 为原子核 g 因子,$\boldsymbol{I}$ 为核自旋角动量,它的数值为 $\sqrt{I(I+1)}\hbar$,I 为核自旋量子数,$\mu_N = \dfrac{e\hbar}{2m_p}$ 为核磁子,m_p 为质子的质量。

电子运动产生的磁场 $\boldsymbol{B}_e$ 包括两部分贡献:电子轨道运动产生的磁场和电子自旋磁矩产生的磁场,这些磁场分别决定于电子的轨道角动量和自旋角动量,量子力学证明,$\boldsymbol{B}_e$ 决定于这两个角动量的矢量和即电子总角动量 $\boldsymbol{J}$。因此,这种超精细磁相互作用附加的能量为

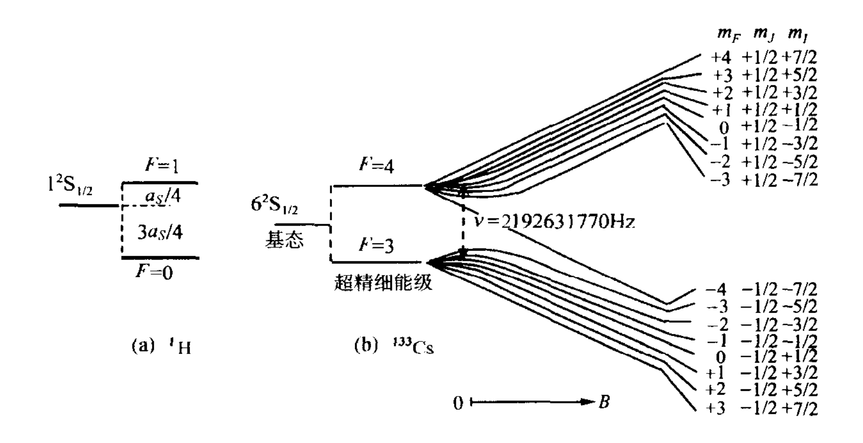


图 1.5.1　^{1}H 和^{133}Cs 原子基态超精细结构

$$H_m = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \boldsymbol{B}_e = A\boldsymbol{I} \cdot \boldsymbol{J} \tag{1.5.2}$$

式中 A 为磁超精细相互作用常数,决定超精细结构中能级分裂的大小。用类似原子物理中求自旋轨道耦合作用能的量子力学方法求 H_m 的平均值可得磁超精细作用引起的能级分裂之后相对于原来能级的移动为

$$\Delta E = \frac{a_J}{2}[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \tag{1.5.3}$$

式中,$a_J = A\hbar$,$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{I} + \boldsymbol{J}$ 为原子体系的总角动量,F、J 和 I 分别为原子的总角动量量子数、电子角动量量子数和核自旋量子数。

$$F = I + J, I + J - 1, \cdots, |I - J| \tag{1.5.4}$$

氢原子和类氢离子基态(^{2}S)的系数 $a_J = a_S$ 为

$$\begin{aligned} a_S &= \frac{(g_e\mu_B)(g_p\mu_N)}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{8\pi}{3}\left|\psi_{10}(r=0)\right|^2 \\ &= \frac{(g_e\mu_B)(g_p\mu_N)}{4\pi\varepsilon_0 c^2}\frac{8}{3a_0^3}, \quad l=0 \end{aligned} \tag{1.5.5}$$

其中,μ_B 是玻尔磁子,g_e 是电子 g 因子,g_p 是氢原子核即质子的 g 因子。

$$\left|\psi_{10}(r=0)\right|^2 = \left|R_{10}(r=0)\right|^2 \cdot \left|Y_{0,0}\right|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}$$

是当量子数 $n=1$,$l=0$ 时电子在原子核处出现的概率密度。

对于氢原子基态 $1s^2S_{1/2}$,$l=0$,$J=1/2$,$I=1/2$,$F=1,0$,因此分裂的两能级相对于

原来能级的移动为$\Delta E(F=1)=a_S/4$，$\Delta E(F=0)=-(3/4)a_S$。$F=1$在上面，$F=0$在下面，两者之间的裂距为

$$\Delta E(F=1)-\Delta E(F=0)=a_S=h\nu=\frac{2}{3}g_e g_p \alpha^4 \frac{m_e}{m_p}m_e c^2 \tag{1.5.6}$$

将最新的常数值g_e、g_p、α、m_e、m_p、c代入，并考虑到原子核的运动，它的有限大小修正，则可以得到理论值$\nu_t=1.420\ 403\ 4(13)$GHz，与实验值$\nu_e=1.420\ 405\ 751\ 766\ 7(10)$GHz已很接近。这个频率1.42GHz对应的就是著名的氢原子超精细波长21cm，用作时间标准称为氢钟。

除了利用氢原子基态外，用^{133}Cs原子基态$6s^2S_{1/2}$的超精细分裂也做成了铯钟。碱金属原子与氢原子一样可近似用单电子原子描述，原子光谱的规律性最明显，好计算。^{133}Cs原子基态的$l=0$，$J=1/2$，$I=7/2$，所以分裂为二，$F=4$和3。在弱外磁场B下，核自旋与电子角动量仍保持强耦合，原子的超精细能级塞曼分裂主要由F的磁量子数m_F决定，相对无磁场下的能量移动为

$$\Delta E(m_F)=m_F g_F \mu_B B, \tag{1.5.7}$$

小于不同F之间能量差，g_F为朗德因子。在强外磁场下，上述核自旋与电子角动量的简单耦合破坏，必须考虑外磁场对核磁矩$\boldsymbol{\mu}_I$和原子的电子磁矩$\boldsymbol{\mu}_J$的作用。铯原子基态($l=0$)的电子磁矩就等于电子的自旋磁矩，因此，$\boldsymbol{\mu}_J$和它的数值μ_J分别为

$$\boldsymbol{\mu}_J=-\boldsymbol{J}g_e e/2m_e$$

$$\mu_J=-\sqrt{J(J+1)}\,g_e\mu_B \tag{1.5.8}$$

式中g_e为原子的电子g因子，$\mu_B=e\hbar/2m_e$，为玻尔磁子，^{133}Cs的g_e和g_I分别为$+2$和$+0.737$。在极强外磁场下，核自旋与电子角动量的耦合完全破坏，核磁矩和电子磁矩分别在外磁场下分裂，能量移动为

$$\Delta E(m_s,m_I)=-\boldsymbol{\mu}_J\cdot\boldsymbol{B}-\boldsymbol{\mu}_I\cdot\boldsymbol{B}=m_J g_e\mu_B B-m_I g_I\mu_N B \tag{1.5.9}$$

但在通常的实验条件下，这一效应是达不到的。在中等强度外磁场下，能量移动的计算公式很复杂，不是式(1.5.7)和式(1.5.9)给出的线性关系。大致上，由于$\mu_B\gg\mu_N$，因而电子磁矩引起的分裂远大于核磁矩引起的，使$m_J=+1/2$的能级的能量随磁场增加而增加，$m_J=-1/2$的能级的能量随磁场增加而减少；不同的m_I有微小的差异，在$m_J=+1/2$时，能量移动与m_I是正变关系，在$m_J=-1/2$时又是反变关系，总的如图1.5.1右边所示。图中右边所标各m_F值是在B很小即各F

能级刚分裂时的能级次序，各 m_J 和 m_I 值是在 B 很大时各 F 能级的分裂次序。由此可见，即使是较弱的外磁场如地磁场引起的塞曼分裂也会对超精细分裂有影响，精确的原子钟要求测量是在无外磁场下进行。铯钟是利用它的 $F=4, m_F=0$ 能级到 $F=3, m_F=0$ 能级之间在无外磁场下的跃迁，其频率为 $\nu=9.192\ 631\ 770\text{GHz}$。

在碱金属中之所以选铯是因为它的超精细裂距最大，下一章还要给出。另外除钫(是放射性)外，它是最重的元素，原子量大，多普勒频移小，因而谱线增宽小，可以得到更高的精确度。再者铯在自然界中只有一个同位素 ^{133}Cs。目前世界上最准确的钟是铯钟，其精度已达到 5×10^{-16}，因此被定为时间标准钟；世界上最稳定的钟是氢钟，稳定度优于 1×10^{-15}/天。当然，在应用中也还存在其他一些钟，如铷钟，尺寸较小，利于放在天上。同时，人们也在利用激光抽运、离子储存、原子喷泉、以及飞秒激光光梳等新技术来实现更高精度的时间标准的可能性。

最后谈一点，为什么选用超精细能级之间跃迁，这是因为它们相应的电磁波已经属于微波范围，而微波频率的测量准确度在电磁波段中可以做得很高。这也是 g 因子和兰姆移位的高精度测量也用微波的原因。另外的原因是由于超精细能级之间能量差很小，跃迁概率很小，因此，能级自然宽度很小，能够得到高精度。当然，现在随着激光技术的发展，对光波段频率的精确测量越来越重要，如前述长度标准就用了稳频激光。但光频率是铯钟频率的 5 万倍，即几百 THz，它的精确测量是更加困难。过去是用一套十分复杂笨重的光频链技术，通过一系列的频率变换用标准铯钟测量。2000 年后，亨施(T. W. Hänsh)和霍尔两个小组共同发展了飞秒激光光梳技术，使用新发展的飞秒激光器，若谐振腔长为 L，实际在时间域内输出的是一系列简间距 τ 的非常窄的脉冲激光，$\tau=2L/c$，c 为光速。它经傅里叶变换到频率域就得到一系列等间距 $F=c/2L$(称为激光脉冲的重复频率)的纵横。由于激光脉冲宽度非常窄，对应的光谱就很宽，存在的纵横数很多，即为频率梳。在以 F 为单位的频率轴上待测激光频率的绝对值为

$$f_x = nF + \delta \tag{1.5.10}$$

n 是整数，δ 是该纵横偏离对应整数坐标的频率偏差。F 和 δ 有一定抖动，精度不是很高，但由于通常 F 在 0.1 ~ 10GHz，正好在微波段，只要用微波的铯原子钟锁定 F 和 δ，就可以精确测定未知光学频率 f_x。因此，用飞秒激光光梳来测量激光频率，使测量变得相对简单得多，并能实现光频率的连续测量，可测量的激光器波长范围达到 400 ~ 1200nm，即频率为 750 ~ 250THz，测量精度也大大提高。以致原来独立的长度基准测量通过飞秒激光光梳用微波频标直接测量光学频标，其准确度归结到铯原子种的精度[72]。此外，这一技术也诱发人们去研究下一代光钟，实现高精度的光频标，用光学频标标定微波频标，使时间测量精度再提高一大步，有可能达到 10^{-18}。当然，困难还是很大的，最重要的是激光器的线宽还不能做得更窄。

由于原子钟在测量时间和频率上具有的高精度,它已经找到了广泛的应用。例如,为电台、电视台提供标准时间和频率,为人造卫星、运载火箭、战略核武器、潜艇等的发射点火、入轨和落点的精确测控提供时间标准。

§1.6 奇特原子结构

通常原子是由质子和中子组成的带正电的核与核外电子形成的。它们具有一定的稳定性,在周期表上有一定位置。如果普通原子中的电子被其他种带负电的粒子代替,或原子核被其他种带正电的粒子代替,所形成的量子力学系统称为奇特原子。奇特原子的结构不一般,它包括由带负电的 μ^- 子、π^-、K^- 介子或反质子代替普通原子的核外电子与原子核形成的奇特原子或分子;电子 e^- 和正电子 e^+、质子和反质子形成的电子偶素与质子偶素;正电子和反质子形成的反氢原子等。

在宇宙形成初期大爆炸后,由星际介质凝缩成的原始恒星在引力作用下收缩而越来越密,当中心温度升高到氢点火发生聚变反应之后便成为普通恒星,它们是靠燃烧核燃料产生热压力来支持自身的引力压缩。一些质量较小的晚期恒星,在它们核心中的氢作为热核聚变能源耗尽之后,星体的巨大质量引起的万有引力可将自身压缩成密度极大的天体,这个过程就是引力坍缩。在这种情况下,原子已破坏,电子离开核而形成电子海洋,核沉浸在所形成的电子海洋中,称为白矮星,密度约为 $10^9 \sim 10^{11}\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。而质量更大的晚期恒星的引力坍缩甚至会造成超新星爆发,其结果是产生中子星和黑洞[67]。在中子星中,恒星的引力甚至可将电子压入核内,与核内质子形成中子,整个星体主要由中子组成,还剩有少量质子和同等数量的电子。中子星的中子数 N 在 10^{57} 量级,质子数 Z 小于 10^{55} 量级,典型质量为太阳质量的两倍,而半径约 10km。内心密度达 $10^{17} \sim 10^{18}\,\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$,已经是核密度量级。中子星整体是电中性的,可以说是一个巨型原子,但已经不是通常的卢瑟福原子,而是在原子物理领域内早被淘汰了的无核式结构的汤姆孙原子了。这是废弃了的微观汤姆孙原子模型在宇观领域内的复活。

显然,奇特原子的研究有很大意义,使原子物理与核物理、粒子物理、化学以及天体物理的研究相互促进,相互渗透。下面举三个例子。

一、μ^- 子催化核聚变[30]

在聚变反应中,如(d,t)反应,氘核 d 和氚核 t 必须克服它们之间的库仑斥力才能互相靠近,使核力起作用。通常这是在高温或高能情况下实现,这要求每个核具有几万电子伏动能即 $2.4 \times 10^8\,\mathrm{K}$ 温度。μ^- 子催化却很巧妙。由于 μ^- 子的质量较大,$m_\mu = 207 m_e$,所以由 μ^- 子与原子核组成的 μ 原子半径比同种核组成的普通原子约小 $207Z$ 倍,结合能量约大 $207Z$ 倍,当 μ^- 子与氘核或氚核作用经由 μ 原子形

成或者直接形成 μ 分子($d_\mu t$)，在 μ 分子内部 μ^- 子为两个核共用(类似 H_2^+ 中电子为两个核共用)，因而两个核非常接近，且有大得多的相对动能，很容易诱发聚变反应

$$(d_\mu t) \rightarrow \alpha + n + \mu^- + 17.6\text{MeV}$$

反应后 μ^- 重新放出，可继续引发另一次聚变反应，如图 1.6.1 所示。当然，实际情况还是很复杂的，μ^- 子寿命为 2.2×10^{-6}s，它不可能无限制的诱发下去，能够诱发反应的次数与形成 μ 分子的时间有关。以($d_\mu t$)反应为最合适，μ^- 子一生可以催化 200 ~ 300 次($d_\mu t$)聚变反应，远远大于($d_\mu d$)、($d_\mu p$)反应。

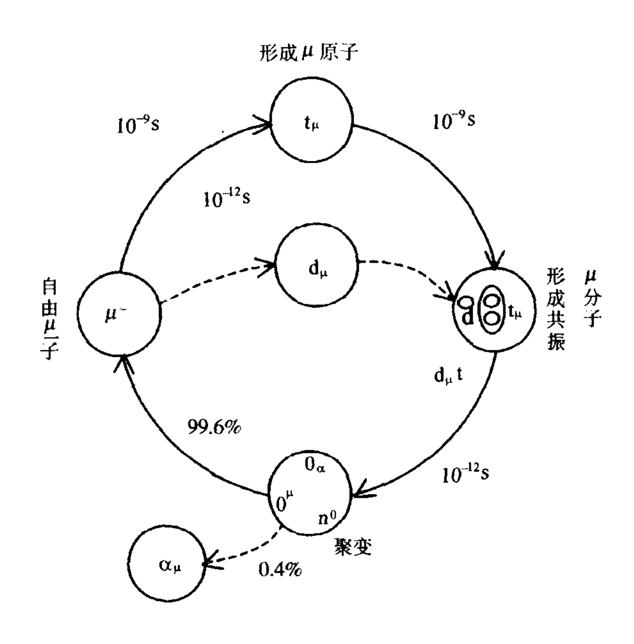


图 1.6.1　μ^- 子催化核聚变

在 μ^- 子催化核聚变过程中，虽然在 μ 分子内部的局部环境中，两个核的相对动能较高，可是 μ 分子的外部环境仍可以是低温液相或室温气相，因此，也称为冷核聚变。由于不需要牵涉上亿度的高温和等离子体，也与氢弹无关。因此，用它来实现聚变能的和平利用似乎很有吸引力。

阿尔瓦雷兹(L. Alvarez)1957 年首先观测到 μ^- 子催化核聚变现象，他在 1968 年获诺贝尔奖演说中说："当我们想到已经解决了人类今后的全部燃料问题时，我们十分兴奋，一些匆促计算表明，在液 Hd 中，一个 μ^- 子在衰变前催化足够多的聚变反应，供给的能量足以开动加速器产生更多的 μ^- 子，足以从海水中提取 d，能量

还有富余，正当其他人力图通过把氢等离子体加热到数百万度来解决核聚变时，我们代之以非常低的温度。偶然地找到了另外的解决办法了。”细致分析后发现他当时想得太简单了，问题还是很大。一个 μ^- 子一生催化核聚变若为 150 次，获得的能量输出大约为 $150\times17.6\text{MeV}\sim2\text{GeV}$，而要产生一个 μ^- 子需 2GeV 加速器束流输入能量，而电能转换为加速器束流能量的效率约为 0.2，也即能量输入与输出比为 10:2，输入大于输出，还不能成为可用能源方式。现在还在继续研究，一方面继续想法提高一个 μ^- 子催化聚变数目，另外的方案是利用 μ^- 子的聚变－裂变混合堆方案。当然，这里面还有大量的物理和工程技术问题要解决。

二、反氢原子[31]

1928 年狄拉克建立相对论量子力学方程，预告了正电子的存在。安德逊在 1932 年发现反电子即正电子，1955 年发现反质子，随后发现一系列反粒子，如 $\bar{p}$、$\bar{n}$、$\bar{\Sigma}$，其中 $\bar{\Sigma}$ 是由我国物理学家王淦昌先生领导的小组发现的。1951 年发现电子偶素 e^+e^-（正反粒子组成的奇特原子），1965 年发现反氘核（二个反粒子组成的反核）。长期以来，人们一直在寻找反物质（由反电子与反核组成的反原子形成的物质），例如，在宇宙中寻找反物质星球和反物质，在地球上寻找反物质，但都失败了，那怕是最简单的反物质原子——反氢原子 $\bar{H}=e^+\bar{p}$ 也未实现。当然人们并不灰心，目前正在建造大型探测器，放在国际空间站上寻找宇宙中反物质。同时人们也试图在地球实验室产生反物质，终于在 1995 年底才产生并探测到世界上第一个反氢原子。

产生反氢原子的最大困难是合成截面太小，例如，用反质子束通过一个电荷为 Z 的原子核的库仑场会产生 e^+e^- 对，反质子会俘获其中的正电子而形成快速运动的反氢原子

$$\bar{p}+Z\rightarrow\bar{p}\gamma\gamma Z\rightarrow\bar{p}e^+e^-Z\rightarrow\bar{H}+e^-+Z$$

由于所产生的正电子只有一个很小的概率刚好能有与入射反质子相同的速度并被它俘获，因此，反氢原子的产生截面非常小，仅为 $2\text{pb}\cdot Z^2$，如用 Xe 气（$Z=54$），则为 $6\times10^{-33}\text{cm}$。另外，气体靶必须很稀薄，否则形成的反氢原子又可能会被拆散。为了得到反氢原子，只有加大反质子和正电子通量，使反质子通过 Xe 原子团簇靶，才有可能获得足够多的反氢原子被测量到。实验是由 W. Oelert 领导的一个欧洲研究组在 CERN 的 LEAR（low energy antiproton ring）上完成的，他们由 30 万个触发中得到 11 个有反氢原子特性的事例，其中两个由本底贡献（即事例数为 11 ± 2），这些与理论预期的 9 个事例相符[69]。

实际上反氢原子是这样产生的，用一个 2MeV 反质子束通过由 Xe 核形成的库仑场以便产生正负电子对，并进一步形成反氢原子，这是在高真空条件下发生，反氢原子将继续向前运动。反氢原子的鉴别是这样的，如图 1.6.2 所示：它产生后

将飞行 10m 而到一组硅探测器,反氢原子中 e^+ 被探测器中电子阻止而湮没,生成的两个光子以相反方向发射而为围绕的 NaI 量能器记录。剩下的反质子继续前进,通过下游的各种探测器(如闪烁计数器 Sc,漂移室 D,二极磁铁 B)测量粒子的径迹、飞行时间、磁偏转和能量损失等来确定粒子的特性,从而鉴别出反质子。

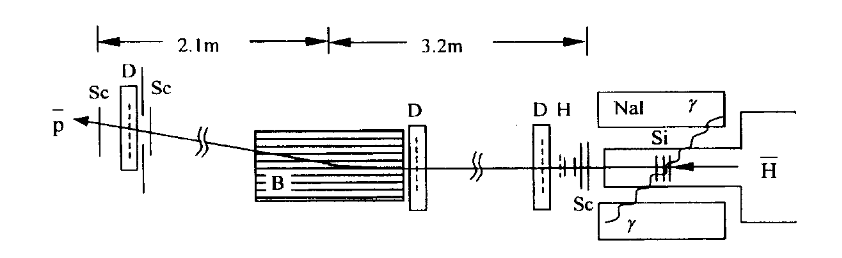


图 1.6.2 反氢原子的鉴别实验装置

由于在 LEAR 上得到的反氢原子寿命很短(在湮没前仅 37ns),且数目很少,因此很难用来作氢与反氢原子光谱以及它们与电磁场作用的精确比较,这种比较理论上很有意义,能对 CPT 对称性进行更精确的检验,即告诉我们自然界在电荷共轭、空间反射、时间反演共同作用下现象是否保持不变。并且告诉我们物质和反物质受到的是否是同样的引力。

为此人们寄希望于美国费米实验室,它能产生一万个反氢原子,因而可作某些谱学测量。但为了演示反氢原子的真实性,除了研究飞行中产生的反氢原子外,更重要的是研究静止中产生的反氢原子。现在人们用电和磁混合 Penning 阱囚禁反质子和正电子,在一次实验中已能生成约 17 万个反氢原子,进一步希望用它作谱学研究。

三、电子偶素[32]

电子偶素是道依奇(M.Deutsch)1951 年发现的,它是正电子靠近电子时与电子形成的类似氢原子一样的束缚态。由于它的折合质量 $\mu = m/2$,因此,相对氢原子来说有如下一些不同的性质:

(1) 电子偶素的基态能量为氢原子的一半,电离能

$$I_{PS} = \frac{\mu}{m_e} I_p^H = \frac{1}{2} I_p^H = 6.8\text{eV} \tag{1.6.1}$$

(2) 电子偶素的半径比氢原子的大一倍

$$r_{PS} = \frac{m_e}{\mu} r_H = 2r_H = 1.06 \times 10^{-10}\text{m} \tag{1.6.2}$$

(3) 电子偶素的能级精细结构介于氢原子与氦原子之间,但更类似于氦原子而不是氢原子。这是由于正电子的磁矩大小等于电子的磁矩,比质子的大很多,造成正、负电子之间的自旋-自旋磁相互作用比在氢原子中的电子与质子之间的大很多,不能忽略。正、负电子的自旋首先耦合成总自旋 S,然后再与轨道角动量 L 耦合成 J,这种情况类似于氦原子中的二电子耦合,因此,电子偶素的能级图如图1.6.3所示,分为两类,电子和正电子的自旋反平行的 $S=0$ 的单重态和平行的 $S=1$ 的三重态。但有两点与氦原子的能级不同。首先,在氦原子情况下,两个电子是全同粒子,由于交换效应,静电作用引起的自旋对称的 $^3S_1$ 态的能级比自旋反对称的 $^1S_0$ 态能级低,如 2^3S 比 2^1S 低 0.796eV;而在电子偶素情况下,正电子的电荷与电子的相反,不是全同粒子,不存在交换效应,S 态又不存在自旋与轨道作用,因此,电子和正电子的自旋-自旋磁作用造成的精细结构效应的影响就显露出来,

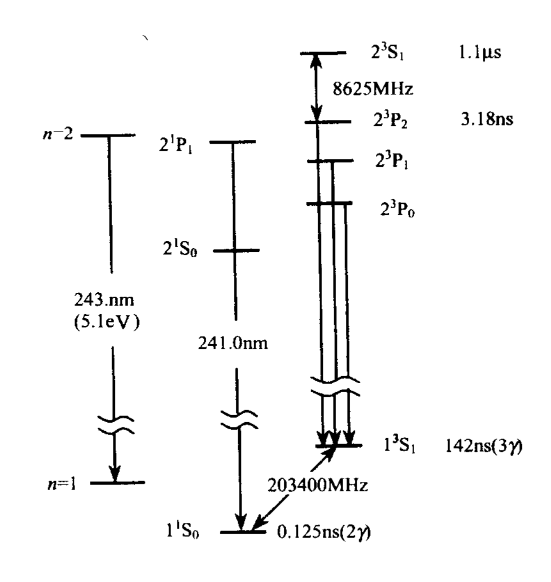


图 1.6.3 电子偶素的能级图

由第二章公式(2.3.7)第二项可知,它造成自旋反对称的 $S=0$ 的 ^1S 态能级比自旋对称的 $S=1$ 的 $^3S_1$ 态的能级低,电子偶素的基态是 1^1S_0 和 1^3S_1,1^1S_0 能级低些,两者能量差为 8.45×10^{-4}eV。第二,由于正、负电子不是全同粒子,不受泡利原理限制,不像氦原子那样,基态不存在 1^3S_1 三重态,电子偶素存在 1^3S_1 态。处于 1^1S_0 单态的电子偶素称为仲电子偶素,记为p-Ps。处于 1^3S_1 三态的电子偶素称为正电子偶素,记为O-Ps。

(4) 氢原子是稳定的,不衰变,而电子偶素却是不稳定的,这是由反粒子与粒

子的湮没效应引起的。在正电子湮没中，主要发生的是双光子(2γ)和三光子(3γ)的湮没。双光子湮没是正、负电子自旋形成反平行的单态湮没，三光子湮没是正、负电子自旋形成平行的三态湮没。电子偶素 1^1S_0 的寿命 $\tau=0.125$ns。1^3S_1 态寿命为 142ns。

类似于正负电子形成电子偶素，其他同种正反粒子也可以形成偶素，并有类似的能级结构。例如，当今在粒子物理中被广泛研究的由 c 夸克和反 c 夸克组成的 $(c\bar{c})$粲偶素，其基态 1^3S_1 是 J/ψ 粒子，2^3S_1 态是 ψ′粒子，3^3S_1 态是 ψ″粒子。再有，由 b 夸克和反 b 夸克组成的 $(b\bar{b})$美偶素，其基态 1^3S_1 是 Υ(1S)粒子，2^3S_1 态是 Υ(2S)粒子，现在已发现到 6^3S_1 态，即 Υ(6S)。不过这种夸克偶素的作用势已不再是库仑势，而是具有不同形式的其他种势。

§1.7 强场效应

一、强磁场中的原子[33,34]

强电、磁场效应是指外加的静电场、静磁场和交变电磁场的场强大到已不能作为微扰时对原子分子体系的物理和化学性质的影响。地球上实验室内所可能有的电、磁场对基态原子光谱和能级结构的影响过去已经在塞曼效应、斯塔克效应和电子顺磁共振中被研究，不过这种影响还是较小，是一种精细结构效应。例如，实验室内能产生的稳定磁场通常只有几个特斯拉，即使是 10T 的强磁场所能产生的能级塞曼分裂

$$\Delta E_m = g\mu_B B \tag{1.7.1}$$

也只有 $2\times5.79\times10^{-5}\text{eV}\cdot\text{T}^{-1}\times10\text{T}\approx1\text{meV}$，对基态原子($\approx10$eV)来说，顺磁作用比库仑静电作用小很多，是一种微扰。对静电场来说，要使基态原子电离所需要的场强在 MV/cm 数量级以上，例如，氢原子中基态电子运动所受到的电场强度约为 5.14×10^9V/cm，通常实验室内能产生的电场对原子基态的影响也是微扰。因此，在地球上实验室内要研究强场效应必须把原子激发到高里德伯激发态，例如，当 n 到几十，则原子的结合能要小几千倍，电子的库仑静电力已很弱，目前在实验室能够有的电场和磁场可以算强外场了。利用这一方法，已经在实验室研究了强场对高激发态里德伯原子的能级结构和形状的影响，并发现一些新现象。[34]

实验表明高激发态里德伯原子的能级特性与外场异常敏感而且复杂。而理论研究也很困难。在弱外场下，可用微扰方法求解薛定谔方程计算能级的劈裂、移动和展宽，得到与实验一致的结果。强外场下就不能用微扰方法，需要严格求解含外场的薛定谔方程，这变得很困难。这种困难主要在于外场的静电力、洛伦兹力和核的库仑力具有各自不同的对称性。大多数理论计算仍集中在氢原子，或以氢原子

为模型的适当修正,如碱金属原子。由于在均匀外电场中氢原子的哈密顿量在抛物坐标中变量是可分离的,相对计算容易一些。

1969 年美国 ANL 的 Garton 和 Tomkins 发现,在 2.4T 磁场里测量 Ba 原子基态到激发态的吸收光谱时,较低激发里德伯态的无磁场的每条谱线变成几十条谱线,形成谱线簇,称为角量子数混合区。这个区域的光谱是有规律的,可用微扰论解释,那就是有相同主量子数不同角量子数的简并态在磁场作用下分裂并混合起来,它们的 z 分量能量相差不大,形成一簇。

更高的激发态的相邻谱线簇开始重叠,使谱线更复杂,称为主量子数混合区。这区域一部分是规则的,一部分已不规则。在电离阈附近,吸收谱变成平坦的连续谱。但他们发现在它之上叠加一个周期振荡,它延续到电离能之上,称为准朗道振荡,这时运动已变成无规则的混沌运动,但仍是量子力学表现。朗道能级(或光谱)间隔是电子在垂直于磁场方向运动所产生的磁场方向能级的等间隔裂距(或等距光谱),发现的这第一个准朗道振荡的周期即相邻峰能量差约为朗道能级间距的 1.5 倍。

1986 年首次得到了氢原子高激发态在强磁场中的高分辨谱,揭示了共振态结构的复杂性。发现当能量分辨率提高很多后,1.5 倍能级间距的振荡消失,新出现另一个 0.63 倍朗道能级间距的新振荡。能量分辨率再提高后,电离阈附近的振荡突然消失,吸收谱如噪声一般,但通过傅里叶变换到时间谱上则有不少尖峰,1.5 与 0.63 倍的振荡只不过是其中两个频率低的振荡。

理论上有较大突破的是 1987 年,由中国人杜孟利和美国人戴劳斯(Delos)提出半经典的封闭轨道理论如下。原子吸收光时,原来处于局域空间的电子基态获得能量,以电子波形式从原子核向外传播,先只受核库仑力作用,然后库仑力逐渐变弱,磁力越来越显出来,两者都起作用。磁力作用使电子沿磁场垂直方向做圆运动,不能走向无限远处,合力将使沿某些特定方向离开原子核的电子在短时间内被挡回到原子核来,形成封闭轨道,因而产生了量子干涉效应,于是磁场中原子的吸收截面作为能量的函数可表示为无场时的光滑吸收截面加上很多正弦振动项,类似 EXAFS 振荡。只不过那儿反射波也是向外,这儿向内形成封闭轨道,每一个振动项与电子在库仑场与磁场作用下的一个封闭轨道对应,振动的振幅取决于封闭轨道的稳定性,也取决于向外传播电子波的角分布和封闭轨道的出射角和入射角。振动周期对应于轨道时间。1.5 倍朗道间距的振荡是电子沿垂直于磁场方向离开原子核又回到原子核的封闭轨道引起的,这个轨道时间最短,也最稳定,因而它引起的振荡有最大振幅和最小频率,历史上最早发现。0.63 倍朗道间距的是第二个最稳定、轨道时间第二短的封闭轨道。

二、强电场中的原子[34]

现在讨论高激发态里德伯原子在电场下行为，主要研究电离和斯塔克效应这两方面情况。静电场对原子电离的影响可以从图 1.7.1 看出，虚线是库仑静电势阱，直线是外场静电势。由于外场作用，使电子实际受到的静电场发生变化，为实线所示，在 z 方向变低，形成势垒，电离能变小。

由于氢原子和类氢离子基态 s 电子波函数是球对称的，它的电荷分布中心和原子核是重合的，即 z 方向固有电偶极矩 $d_0 = e\langle z\rangle = 0$，也可以证明：任意一个具有确定角动量量子数 l 态的固有电偶极矩也为零，但每一个 $n\neq 1$ 的激发态，由于对 l 是简并的，不同 l 态线性叠加的结果使固有电偶极矩不为零。对其他多电子原子，如碱金属原子，由于轨道贯穿和极化效应，使能级对 l 的简并破坏，它们的固有电偶极矩也为零。

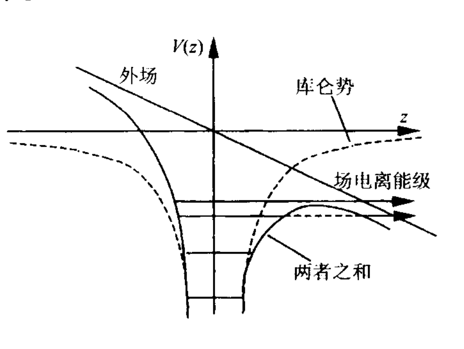


图 1.7.1 外静电场对原子电离的影响

在均匀电场作用下，原子被极化，电子云中心不再与核重合，原子还能产生电偶极矩。除了原子具有的固有电偶极 d_0 之外，外场诱导的电偶极矩 d_1 正比于场强$\mathscr{E}$。原子具有的总电偶极矩 $d = d_0 + d_1$，在外电场强度$\mathscr{E}$作用下产生的能级分裂为

$$\Delta E_e = -\boldsymbol{d}\cdot\mathscr{E} \tag{1.7.2}$$

这就是斯塔克效应，这里$\mathscr{E}$的方向取为 z 轴。在弱电场下，诱导的原子电偶极矩 d_1 很小，它产生的能级分裂可以不考虑，因而表现为线性斯塔克效应，能级分裂与场强成正比。在强外电场作用下就会诱导出可观的 d_1 而发生非线性斯塔克效应。当然对高激发多电子里德伯态，由于能级不同 l 的精细分裂变得很小，这种非线性斯塔克效应逐渐向线性斯塔克效应过渡。

现在来讨论外电场的这种影响。在零场时，每一主量子数 n 形成的簇的态是简并的。当电场逐渐增加时，每一 n 簇由于斯塔克效应退简并形成扇形结构。在外电场强度 $\mathscr{E}$继续增加但小于临界值 $\mathscr{E}_c = E_n^2/4e^3$，不同 n 的扇形结构发生相交，但电子仍被束缚在原子实附近而形成共振准稳态，电子通过量子隧道效应有一定电离概率而形成共振峰。这里 E_n 是主量子数为 n 的里德伯原子的束缚能量。当$\mathscr{E}$大到使 $\mathscr{E} > \mathscr{E}_c$时，原子电离，出现非稳态形成的假连续态，形成大的共振宽度。$\mathscr{E}_c$ 称为经典场电离阈。

对氢原子基态，$\mathscr{E}_c = 3.2\times 10^8$ V/cm，而对 $n = 30$ 的里德伯态，$\mathscr{E}_c = 400$V/cm，因

而只需要很弱的电场就可电离。但氢原子的实验很困难,它要求把氢分子分解为原子,而氢原子激发要用真空紫外。因此,首先是用碱金属原子做实验。这方面实验做得较多的是原子在外电场作用下的光电离,实验发现光电离截面有共振结构,而且共振一直延伸到正能区,当外电场强度 $\mathscr{E}$ 增加使由零场电离阈到经典场电离阈 $\mathscr{E}_c$ 时,共振能量逐渐减小,共振峰变窄,而且产生新的共振态。这些谱的演化也可用上述封闭轨道理论描述。近年来对原子场电离的研究工作主要在用快速的和线性上升的脉冲电场观察电离的非绝热和绝热路径,研究场电离的多重阈值与能级精细结构的关系。

三、强激光场中的原子[35]

普通光源与原子分子作用表现为原子中电子吸收单个光子发生跃迁。激光由于其单色性好,因而单色亮度很强,如果强度较大,常常能使原子产生多光子吸收而到达高激发态或电离连续区。我们知道,要使原子能瞬时吸收多光子的效应强,需要激光器的脉冲能量大,脉冲宽度窄,也就是功率要大,同时激光束的直径要小,因此,用光场强度(或功率密度)I 来表征激光器的这一性能指标,它与电场强度 $\mathscr{E}$ 和功率以 W/cm^2 为单位的关系如下

$$I = \frac{c}{8\pi}\mathscr{E}^2 = \frac{功率}{焦斑面积}\ (W/cm^2) \tag{1.7.3}$$

自 20 世纪 70 年代以来,由于激光惯性约束核聚变以及原子分子物理学等研究的需要,高功率、超短脉冲激光技术迅速发展,激光器的光场强度(或简称光强)迅速提高,已经发现了许多新的现象。通常把 $I > 10^{10}\ W/cm^2$ 的激光场称为强场。目前达到的极端参数是用 KrF 准分子激光系统实现的:能量 100J,脉冲宽度 100fs (10^{-13}s),$I \sim 10^{21}\ W/cm^2$。

中国科学院上海光学精密机械研究所联合实验室的神光Ⅱ高功率钕玻璃激光装置有 8 路,三倍频波长 351nm,每路的脉冲功率 3×10^{11} W,能量 300J,脉冲宽度 1ns,光场强度 $5\times10^{14}\ W/cm^2$。中国科学院物理研究所研制的极光Ⅲ号小型钛宝石激光装置的峰值功率达到 2×10^{11} W,脉冲宽度小于 30fs,中心波长约 800nm,重复频率 10Hz,由于斑点很小,使光场强度达到 $10^{18}\ W/cm^2$ 以上。用这装置进行实验,观测到能量高达 1MeV 的超热电子以及超热电子的定向发射,并证明它们是由于在强激光场下原子形成的等离子体的极化产生的电场加速而发生的。他们同时也观测到 1MeV 的 γ 射线,表明已经发生了核反应。

在忽略原子双电离而仅考虑单个电子电离情况下,按照激光场的光强,原子与强激光场的相互作用大致分成以下几个区域,如图 1.7.2 所示。

(1) $10^{10} \sim 10^{12}\ W/cm^2$,发生感生束缚态间共振、多光子电离。在这一区域高阶

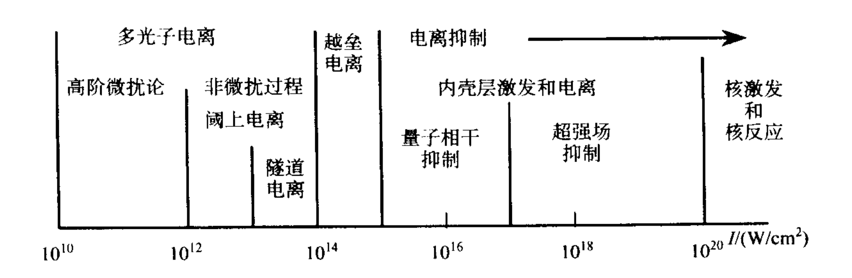


图 1.7.2 强激光场与原子相互作用区域

微扰论和传统的原子分子理论仍适用,是非线性光学区。

(2) $10^{12} \sim 3.5 \times 10^{16}\,\mathrm{W/cm^2}$,激光场光强 $3.5 \times 10^{16}\,\mathrm{W/cm^2}$ 相应的电场强度已达到 $e/a_0^2 = 5.1 \times 10^9\,\mathrm{V/cm}$,相当于氢原子内电子所受的原子核束缚电场强度。这一区域发生阈上电离、隧道电离、越垒电离和高次谐波,已是非微扰过程,可产生高亮度 X 射线和 X 射线激光。

(3) $3.5 \times 10^{16} \sim 10^{20}\,\mathrm{W/cm^2}$,发生内壳层光激发和光电离,这一区域已经是电离抑制区域,可产生相对论等离子体和硬 X 射线与 γ 射线。

(4) $> 10^{20}\,\mathrm{W/cm^2}$,在这一区域发生核能态的激发和核反应,可产生惯性约束核聚变,以及产生 π 介子和 e^+e^-。

原子在强激光场中的上述各种多光子过程中,最重要的是多光子电离,(1)中给出的多光子电离是窄意上的多光子电离过程,它指的是原子中一个电子吸收所需最少数目的光子后从基态跃迁到连续态,光电子动能很小。吸收更多光子的概率急剧减小,可忽略。阈上电离 ATI(above-threshold ionization)[36] 则是由于电子被多光子电离后,还可继续吸收光子,由于激光场很强,光电子再吸收更多个光子的概率较大,它是另一种典型的强激光场中多光子电离现象。图 1.7.3 给出 Xe 原子在波长为 1064nm、脉冲宽度为 135ps、强度为 $10^{12}\,\mathrm{W/cm^2}$ 的脉冲场下的阈上电离光电子能谱,它具有如下特点:

(1) 由多个间距为一个光子能量的谱峰组成,峰的中心位置与光强无关,对应的电子动能 E_{ATI} 与普通光电离电子动能 E_e 分别为

$$E_e = mh\nu - E_i, \qquad m = 1,2,3,\cdots$$

$$E_{\mathrm{ATI}} = E_e + nh\nu = Nh\nu - E_i, \qquad n = 1,2,\cdots \tag{1.7.4}$$

式中,E_i 是无场时的原子电离能,m 是普通光电离吸收的多光子数,n 是阈上电离吸收的光子数,$N = m + n$,ν 是激光频率。谱中各个单峰相应于被电离的光电子的一系列相互独立的光子吸收过程,即光电子自由-自由跃迁,可用高阶微扰论

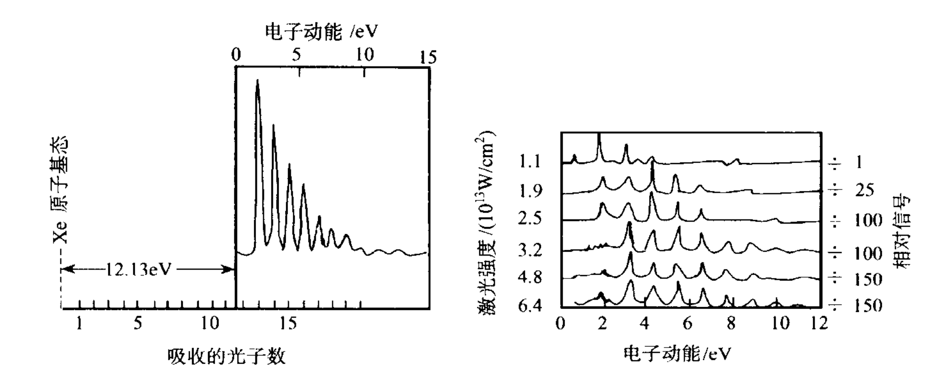


图 1.7.3　Xe 原子的阈上电离光电子能谱

解释;

(2) 峰的数目随光强增大而增多;

(3) 峰的高度随 n 的增大而迅速下降。

但在较高光强下($\geqslant 10^{13}$ W/cm^2),阈上电离出现一些新特点。随光强增大,首先是最低阶峰的幅值降低直至完全消失,接着第二个峰也被抑制。因此,发生低能峰抑制,最高峰向高能方向转移现象。这些不能用微扰论解释。另外,随激光脉冲变窄,阈上电离峰逐渐展宽、分裂,并向低能方向移动(红移)。这是由于在很短的脉冲期间,电子来不及穿过聚焦光束和被加速,因而只能获得一部分能量。至于精细结构的出现一般可用 *AC* 斯塔克效应来解释。

在激光场光强进一步增大后,光电子能谱中周期性斯塔克共振峰和阈上电离峰逐渐减弱,最后消失。要知道,如此强的激光光强已快接近原子内的库仑电场强度了,在强场下,激光的电场本身可以直接使原子发生单光子电离,这一过程称为场电离。当光强较小时,场电离的速率远小于碰撞电离的速率,场电离效应可以忽略。但在强场下,激光的场电离就逐步起作用,而最终会成为电离的主要机制。这时发生两种特殊的电离过程:隧道电离和越垒电离。隧道电离常发生在场强为 $10^{13}\sim10^{14}$ W/cm^2 范围,这时激光场与原子的库仑电场联合作用使原子的势场形成势垒,并被压低,如图 1.7.1 所示,电子可以贯穿它而成为自由电子。当激光电场增大到某个临界值后,势垒高度降低部分等于或超过原子的电离电势时,如图上实线电子就能够直接越过它而成为自由电子,这一过程称为越过势垒电离,或越垒电离。相应于此临界值的激光场光强约为 $I_{\text{th}} = 4\times10^9 E_i^{\,4}$ (W/cm^2),其中 E_i(eV)是原子的电离能。因此,越垒电离大致发生在光强为 $10^{14}\sim10^{15}$ W/cm^2 范围。已经不再是多光子电离了。

无论通过哪种方式电离,原子的电离速率均随激光强度增加而迅速增长,当激光强度达到一定程度时,在激光脉冲的持续时间内,原子的电离概率为 1,此时对

应的激光强度称为饱和光强。在这种情况下,原子很容易被多次电离而形成高电荷离子。例如,即使是铀原子这样重的原子,在 10^{21} W/cm^2 光强下,其中的电子也可以在极短的时间内($<10^{-12}$s)被全部剥离,形成铀的裸核离子 U^{+82}。在§2.7中将给出,高离化离子的外层电子激发和退激发会吸收和发射处于X射线能区的光子,研究原子在强激光场中,X射线的产生机制和辐射、吸收与输运过程,对于惯性约束核聚变和X射线激光是有重要意义的工作。

激光场再强,就进入电离抑制区域,这时原子在强激光场中保持原子状态而不再被电离。在这一区域也可能发生内壳层多光子激发和多光子电离。当激光场光强 $>10^{20}$ W/cm^2 时,能发生核能态的激发和核反应,以及产生 π 介子和 e^+e^-。1999年在美国劳伦斯·利弗莫尔实验室用高功率超短脉冲激光观测到贴有金箔的铀片的原子核裂变反应以及氘原子微团的聚变反应[37]。

§1.8 原子分子测控

一、单原子分子操纵和探测识别[38]

美国诺贝尔奖获得者费曼在1959年的一个报告中提出:如果有一天可以按人的意志安排一个个原子,将会出现什么样的奇迹?……这些物质将有什么性质?这是十分有趣的物理问题。虽然我不能精确地回答它,但我绝不怀疑当我们能在如此小尺寸上进行操纵时,将得到具有大量独特性质的物质。1984年钱学森提出:要发展应用原子分子物理,使其成为工程师们设计产品的工具,是"原子与分子工程"!不过在当初他们提出来时,这还是一个概念,一种想象。我们可以认为从广义上讲,由各种元素合成新的化合物分子,生产各种新材料,原子束外延生长技术等,这些都是原子分子工程,它们现在已成为化学家和材料学家们的事。我们在这儿所讲的应是窄义上的原子分子工程,就是按人的愿望实现**单原子分子测控**,或者说按人的意志安排一个一个原子分子。这里要解决四大课题:在确定的空间和时间内实现对单个原子、分子或微小粒子的**成像**;**识别**这是何种原子或分子;**操纵**,包括捕获、提取、移动或原地转动;最后将各个粒子**组合**或**分解**,形成新的分子或器件。因此如果能实现单原子测控,我们就可以用一个个原子构造分子或一些有趣的结构,或用不同材料的微小粒子来构造新的纳米级乃至原子级的功能器件,或者反过来把分子分解成一个个原子,把材料上一个个原子分子取下来。当然目前完全实现这些还是一个梦想,是21世纪的一个伟大目标。不过现在由于扫描隧道显微镜(STM)的发现和发展,最近二十年来人们已向这个梦想前进了一大步。关于在固体表面单个原子分子成像的方法和技术发展将在最后一章详细讨论,这儿讨论原子分子操纵和识别问题,操纵是指单个原子分子的提取、移动、放置和分子的转动等。

人类第一次实现单原子操纵[39]是在1990年由美国IBM公司的Almaden研究中心的D.M.Eigler组完成,他们用STM成功地移动了吸附在金属Ni(110)表面上的35个Xe原子,并组成了IBM三个字,如图1.8.1所示。实验在超高真空环境和液氦温度(4K)下进行,这样才能保证因残余气体吸附所产生的污染足够小。为了获得Xe原子的STM像,工作偏压是0.01V,隧道电流是1nA。在此条件下,针尖和Xe原子间的作用力非常弱,在成像过程中Xe原子基本不移动。

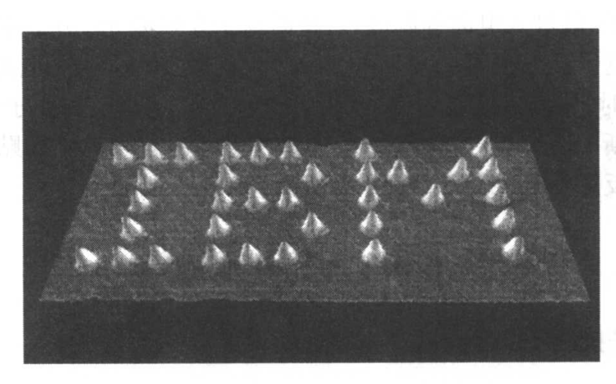


图1.8.1　移动35个原子组成的IBM三个字

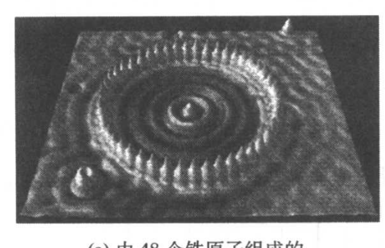
为了移动某个Xe原子就必须增加针尖与它的作用力,为此在针尖扫描到该原子上面时,停止移动针尖,增加参考电流大小,使STM反馈控制电流驱动针尖向Xe原子移动,从而增加隧道电流,因此针尖与Xe原子的作用力增大,这时再移动针尖,对应的Xe原子将随之移动到新的位置,停止移动针尖并恢复原来高度,因而这个Xe原子就固定在新的位置上。用同样方法,他们还移动了CO分子排成人形结构[39]。

以上基底为导体材料,用STM方法移动单个原子要在极低温度下进行。如果是半导体和绝缘体材料则可在室温下进行。1991年日本科学家在室温下成功地用加电场脉冲的方法在二硫化钼晶体表面上赶走原子从而书写"PEACE'91 HCRL"字样,字体小于1.5nm[40]。将距表面仅0.3nm的STM针尖对准硫原子,然后加一强电场脉冲,电场将推开围绕该原子的电子使之离子化,离子化的硫原子会在晶体表面上消失掉,由这些消失掉原子的空位就可组成各种结构。该技术为研制高密度数据存储器提供了科学依据。

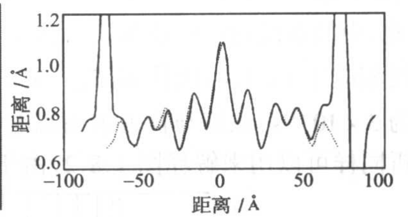
运用其他方法也可对单原子操纵。例如,用激光冷却和囚禁原子分子原理(见§7.3)的光镊技术可以捕获并操纵10nm~10μm的单个生物大分子[41]。1995年美国康乃尔小组和日本神奈川科学技术院使用中空直径为40μm和7μm的光纤,分别运送单个铷原子获得成功[42]。该技术的关键是使用激光到光纤内壁,由于激光

的频率大于(蓝失谐消逝波)或小于(红失谐高斯波)原子的共振频率时,与原子会产生斥力或引力,利用这种作用,原子不会被吸附在中空管道内壁上而在光纤内被导引通行。

除了简单的原子搬迁外,1993 年 Eigler 组在超高真空和液氦温度下用电子束将 0.005 单层铁原子蒸发到清洁的 Cu(111)表面,然后用 STM 将 48 个吸附的铁原子在这个表面上移动形成量子空心围栏[43],半径 7.13nm,虽然每个铁原子之间距离为 0.95nm,但这个围栏却能将所包围的一个表面态电子禁锢在其内部,从而可以用 STM 与 STS 同时研究禁锢电子的状态密度的空间和能量分布。图1.8.2(a)是这个量子围拦的 STM 像,即 STM 探测到的表观高度二维扫描图。图 1.8.2(b)是它的沿径向的 STM 扫描结果,反映表面局域态密度分布。



(a) 由 48 个铁原子组成的量子围栏的 STM 像



(b) 沿它径向 STM 扫描结果,反映表面局域态密度分布

图 1.8.2　由 48 个原子组成的量子围栏的 STM 像

这儿要说明一下,Cu、Ag、Au 的电子结构有一个特点,就是在(111)表面存在表面电子态,其费米能级正好在体能带结构的禁带内,因此处于此表面态的电子既由于功函数的束缚而不能逸入表面之外的真空中,又由于体能带的限制而不能深入体内,便形成平行于表面方向运动的二维电子气。在这之前,他们发现 Cu(111)表面吸附的铁原子对表面态电子有很强的散射作用。设表面只存在单个铁原子,则入射表面态电子波与从铁原子散射的电子波干涉会形成围绕 Fe 原子的驻波,从而引起表面局域电子态密度的变化。由于 STM 的微分电导 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 与表面局域电子态密度成正比,因此在恒流工作模式下,STM 针尖扫描轨迹即探测的表观高度相应于表面态密度的等密度面,因而 STM 图像给出表面态密度变化,即表面占有态波函数模的平方。因此,STM 的拓扑像可以告诉我们表面态的电子波函数是什么样子。

由于 Fe 原子对表面电子的强散射作用,上述围栏内的电子波如传播到围栏处,就因铁原子的强烈散射而被挡了回去,从而在围栏内形成同心圆状的驻波,导致围栏内同心圆状的局域态密度起伏。由图 1.8.2 可见,尽管铁原子并非密集排

列,但它们的作用却同一个连续围栏(圆环形无限高势垒)差不多,很少有电子能透过这一围栏泄漏出去。

量子围栏除了能用 STM 测量电子态在表面空间分布的像以外,还可用扫描隧道谱(STS)测量电子态在能量上的分布。STS 即微分电导和针尖与样品之间偏压 V 的关系,如图 1.8.3 所示,共有三条曲线,最上面为针尖固定在距围栏中心 100nm 地方,即在围栏外,不感觉围栏存在,没有什么明显特色。中间是针尖在中心处,有 6 个明显谱峰。下面是针尖距中心 0.9nm 处,除 6 个峰外,中间又多几个峰。这些分立峰表明表面电子在围栏内存在一系列的分立能级,可以由量子力学给以解释,取平面极坐标(ρ,φ),在无限高圆环势下求得电子本征态 $\psi_{n,l}(\rho,\varphi)$正比于 $e^{il\varphi}J_l(k_{n,l},\rho)$,$J_l$为 l 级贝塞尔函数,本征能量 $E_{n,l}=h^2k_{n,l}^2/2m^*$,$m^*$ 为电子有效质量,$k_{n,l}\cdot\rho_0$为 J_l的第 n 个零点所在处,ρ_0为围栏半径。当 $\rho=0$ 时,J_l只有 $l=0$ 才不为 0,因此,中间曲线对应峰值为 $E_{n,0}$, $n=1,\cdots,6$,即从左至右的竖直实线是 $\psi_{n,0}$贡献。虚线相应于 $l=1$,依次代表 $E_{n,1}(n=1,\cdots,6)$,是 $\psi_{n,1}$贡献。谱中峰宽度相应的寿命为 3×10^{-14}s,正好与自由表面态电子穿行围栏直径的时间 2×10^{-14}s 一致。以上分析同样可以用来解释图 1.8.2,由于 STM 观测时样品处于极低温,图 1.8.2

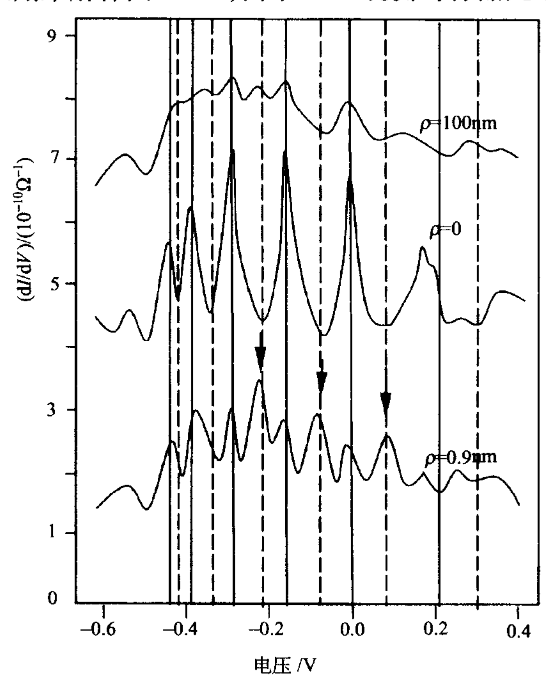


图 1.8.3　量子围栏的扫描隧道谱

反映的实际上是处于费米能量 E_F的表面态电子的局域态密度的二维分布。上述理论模型中只有 $\psi_{5,0}$、$\psi_{4,2}$和 $\psi_{2,7}$的本征能量接近 E_F,而图中虚线正是用 $J_0^2(k_{5,0},\rho)$、$J_2^2(k_{4,2},\rho)$和 $J_7^2(k_{2,7},\rho)$的线性组合所得的拟合结果。

在晶体表面写字只是一种花样,表明可以搬迁原子,随心所欲地移动原子到想要去的地方。本身并没有太多的物理内容,只是象征性的意义,表明一个时代的开始,现在人们已能够用单原子操纵技术实现在 Si(111)7×7 表面单原子缺陷的修复和加工一条 Si 单原子链[44],到 21 世纪原子分子工程必将对科学和技术起巨大作用。量子围栏则是第一个物理例子,又一次表明"你能做任何人过去做梦也想不到的事"。在这个基础上研究人员可以考虑一系列新的研究课题:除了研究表面电子与吸附原子的相互作用,禁锢电子的性质以外,还有:无缺陷表面上电子波的衰减,电子与声子激子相互作用,吸附原子自身之间相互作用等。

分子的操纵也被作了,除了简单的移动之外,吸附在固体表面的分子还有一个取向问题,如中国科学技术大学的朱清时、候建国组用 STM 直接拍摄到能够分辨出化学键的吸附在 Si(111)－7×7 表面的 C_{60}单分子图像[70],实验得到 C_{60}分子丰富而清晰的内部结构,并通过与理论模拟比较,确定了 C_{60}分子在 Si(111)－7×7表面不同吸附位置的分子取向。同时进行的扫描隧道谱测度给出了 C_{60}与 Si(111)－7×7表面相互作用后的局域电子态。在某些条件下分子还能够旋转。有人在 Cu(100)表面覆盖少量 HB-DC 分子,它的 STM 像应是由 6 个亮圆点构成的六边形,如图 1.8.4 所示。但在某些对称性低的吸附位置,HB-DC 分子发生了快速旋转,如图 1.8.4B 中心圆环。若把它平移一个 Cu 晶格距离 0.26nm,圆环又变成了分子固定不动的六角形结构,如 A 图所示[45],由此可见,分子转子是一种几乎无摩擦、无磨损及无惯量的装置,利用热噪声驱动。此外,用在 STM 上连续加电压脉冲的方

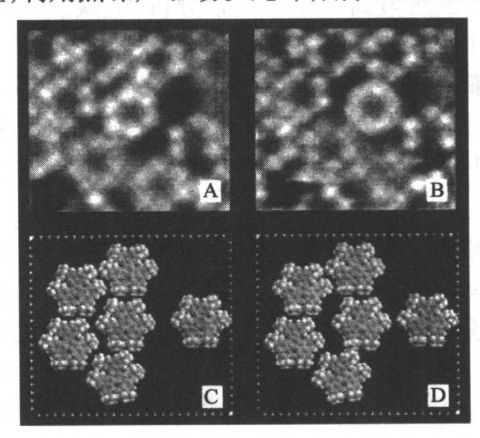


图 1.8.4　分子转子的 STM 图

法,也观测到吸附在 Pt(111)表面上的氧分子的旋转[46]。

再来讨论分子的化学反应:化合和分解,这比原子操纵还困难。目前用原子力显微镜已可以将开环线形 DNA 生物大分子切断[47]。1999 年在低温下用 STM 操纵吸附在 Ag(110)表面上的 CO 分子和 Fe 原子,使之发生成键反应而生成 Fe(Co)[48],从而首次实现了单个小分子的化学反应。最近用扫描隧道显微镜将 1.3nm 大小的吸附在金属表面的钴酞菁分子的外围苯环基团的 8 个氢原子打掉,实现了脱氢化学反应并使其与金属表面形成稳定的化学键,整个分子的空间结构和电子结构发生很大变化,由此改变和调控了中心钴离子的自旋态和整个分子的磁性[71]。

现在来讨论单个原子分子的探测识别。传统的原子分子物理主要是研究处于自由态的气相原子或分子的物理特性,如能级结构和动力学。面对 21 世纪,在固体表面上的非自由态单个原子的探测、运动、相互作用和能级结构这一类原子物理研究问题变得非常重要起来。

但是现在所谓的单原子检测实质上仍然是一种微量元素测量,是大量原子的统计测量,即使是处在分子内或凝聚态的原子也是。单原子探测识别可以说是从微区微量元素分析开始,经过几十年的努力,空间分辨已有很大提高,早期用扫描质子微束(或质子微探针)荧光分析[49],空间分辨最好能到 0.1μm,现在用场发射针尖电子枪和磁平行器的高分辨扫描俄歇谱仪,空间分辨可小于 10nm,极端条件下才达到 1nm[50],但也没有达到单原子水平。

用场离子显微镜(FIM)[51]结合飞行时间谱仪和位置灵敏探测器可以做到三维原子探针(3DAP),其工作原理是用强电场使 FIM 针尖表面的原子蒸发,场蒸发后的离子进入飞行时间谱仪后可以确定原子的质量,阳极处的位置灵敏探测器可以得到所探测的原子在针尖上的位置信息,从而 3DAP 可以得到实空间中元素分布的三维图像[52]。3DAP 虽然做到单原子元素分析,但缺点是样品必须制成针尖形状,且很难有选择地对某个特定的原子进行测量。

STM 结合飞行时间谱仪(STM + TOF)也可以作单原子元素分析[53],它用 STM 的针尖扫描找到样品上感兴趣的原子,加脉冲电压将原子从样品上转移到 STM 针尖上,然后用强场使针尖上吸附的原子蒸发进入飞行时间谱仪被微通道板探测进行元素分析。

以上两种装置虽然都能进行单原子的元素分析,但二者都会在测量后将被测原子“丢失”,并不是单原子分子测控意义上的原子识别。真正意义上的单原子检测要求原子级的空间分辨、单原子元素分析及无损探测,现在使用 STM 也只是实现单原子搬迁,离单原子的探测识别还有一段路,仍没有解决,那怕是较为容易的在固体表面上的单原子探测在世界上也还未解决。使用 STM 的扫描隧道谱工作模式,也只能探测表面费米能级两边儿电子伏内的电子态,而不能确定固体表面的原子或分子种类,很难做到元素分析和进行能级结构和动力学研究。如果使用

STM 抓住原子,结合原子物理中经常使用的能谱测量技术(如电子能量损失谱、俄歇电子谱或 X 射线微区分析),通过分析它的能谱来识别原子种类,有可能发展一种新的真正单原子探测技术,解决在固体表面上探测识别单个原子这一难题。进一步还可能通过它的能级结构的变化来研究由原子形成团簇以至固体的规律,这些不仅对于单个原子的操纵和元素识别,而且对于纳米材料科学、介观物理和化学均有着极为重要的意义。

STM 工作是通过隧道电流的测量而实现的,隧道电流是电子流,如果在探针上加负电压或样品上加正电压,则探针将会发射电子流而被样品吸收。因此,STM 本质上是一个电子束装置,只不过束流非常细,可到原子尺度。在 STM 和样品原子之间加不同电压就会产生不同能量的电子束,于是可以通过测量隧道电子作用到那个原子上所产生的散射电子、俄歇电子或 X 射线,类似能量损失谱、俄歇电子谱和 X 射线微区分析方法,对原子的能级结构和动力学进行研究,这就是 STM/EELS、STM/AES 和 STM/XMA 方法。

目前这些方法的研究处于原理性研究的开始阶段。主要问题有两个,第一是如何做到无损探测。通常用 STM 技术找原子时,是在 Si(111)面上加例如 +2.0V 电压和 0.5nA 隧道电流。然而为了得到上述能谱,电子束需要能量几十电子伏以至 1.0keV 以上。样品和探针表面结构在这样电压下极易破坏,找到的原子也会跑掉。日本人在 1996 年做了一个探索性研究,使用 7.5 ~ 19V 的不同宽度的正脉冲加到 Si(111)7×7 样品上,发现从 Si 表面不能吸出一个原子的阈脉冲有如下规律:脉冲宽度越窄,阈脉冲电压越高,但阈脉冲对时间积分几乎是常数,因此,如果要使用高电压幅度脉冲以便得到高能量的电子束,而又不从样品表面吸出硅原子而破坏样品表面结构,则可以使脉冲宽度变窄。第二是如何提高谱仪的探测效率。由于谱仪所张立体角和探测器的空间位置受到限制,因此几何探测效率很难做大,如何选择和设计探测器,使有尽可能大的接受立体角和物理效率是值得研究的课题。

分子的识别方面相对单原子识别来说进展较大。光学方法的能量分辨很高,由于扫描共焦荧光显微镜的光收集效率很高,可以探测单分子发出的荧光,但空间分辨还不能到单个小分子。因此,用它可以识别孤立的或相互距离较远的单个大分子。例如,聂书明等测量到吸附在 Ag 纳米颗粒上的单个若丹明 6G 分子的表面增强拉曼散射信号,这一技术特别在单个生物大分子的研究中得到很大应用[55]。

由于分子的振动转动能级的能量较低,扫描隧道谱(STS)最高只能测量几 eV 的能量,这正好能激发一些分子的振动能级,用 STS 测量分子振动谱方法已实现单个小分子的识别。Stipe 组在 1998 年将 C_2H_2 分子吸附在 Cu(100)表面,用 STM 扫描抓住一个 C_2H_2 分子,缓慢改变隧道偏压大小,并在偏压中加入高频小信号,通过锁相放大器直接测量 STS 的直接谱(I-V),微分谱($\mathrm{d}I/\mathrm{d}V - V$)和二次微分谱($\mathrm{d}^2 I/\mathrm{d}V^2 - V$),从后二者谱中可以看到在 $V = 356\mathrm{mV}$ 处有明显的阶跃和峰,它代表 C-H

键的拉伸振动跃迁，能量为358meV。如果用 C_2D_2 分子，则振动峰的电压为266mV。图1.8.5是他们得到的 C_2H_2 和 C_2D_2 两个分子的各种扫描隧道图像[56]，A图为普通的扫描隧道图像，用隧道电流做控制得到的 C_2H_2 分子（左）和 C_2D_2（右）均表现突起，不能分辨。B、C、D图是在偏压分别为358mV（B）、266mV（C）和311mV（D），用 d^2I/dV^2 信号作反馈控制得到的扫描图像。由图可见，两种分子已被清楚地分辨开了。

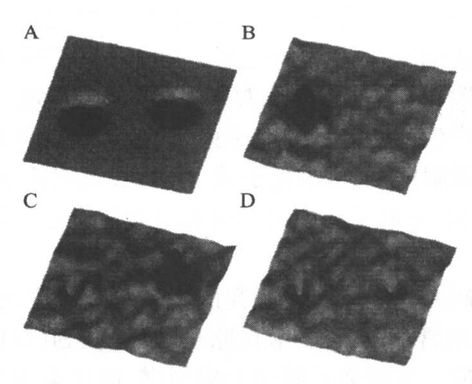


图1.8.5　C_2H_2 分子和 C_2D_2 分子的各种扫描隧道图像

我们相信在21世纪，单个原子分子的探测识别一定会解决，单个原子分子测控研究将会得到更大和更快的发展，原子分子工程将会迎来一个新的时代。

二、玻色-爱因斯坦凝聚

由自旋为半整数的费米子或由奇数个费米子组成的费米子系统（如质子、中子、电子和 ^2H 原子、^3He、^6Li 原子）由于受泡利不相容原理的限制，每一个单粒子态上所占有的粒子数不能超过2（对应两种不同自旋投影）。因此，即使在绝对零度下也只有两个粒子处于能量最低的基态上，其余粒子按能量由低到高分布到不同的能态上。而由整数自旋玻色子或由偶数个费米子组成的玻色子系统（如 ^1H，^4He，^7Li，^{23}Na，^{87}Rb，H_2 分子，$^6Li_2$ 分子）就不受泡利不相容原理的限制，在同一个单粒子态上所占据的粒子数不受限制，在高温时服从麦克斯韦-玻尔兹曼分布，最低能态上没有粒子，在极低温度下粒子会向最低能态即基态聚集，这就是在1925年由爱因斯坦预言的玻色-爱因斯坦凝聚（Bose-Enstein condensation，BEC）。[57]

设处于 i 能级的粒子具有的能量为 ε_i，体系基态（$\varepsilon_i = \varepsilon_0 = 0$）上的粒子数为 $N_0(T)$，玻色体系总粒子数为 N，可以得到一个转变温度 T_c，当温度 T 降低到 $T < T_c$ 时，BEC开始发生，$N_0 > 0$，即玻色子将在基态上迅速聚集，T_c 称为凝聚温度。当

$T \to 0$K时，粒子将全部聚集到体系的基态上。在 $T < T_c$时，可把体系看作两相耦合，一是凝聚相，由凝聚于基态的粒子组成，可以把它单独写出，另一是正常相，粒子分布于各激发态。由统计物理学有

$$N = N_0(T) + \int_0^{\infty} n_\varepsilon D(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{1.8.1}$$

其中，$D(\varepsilon)$为体系的态密度函数，n_ε 为理想玻色子的分布函数，由玻色-爱因斯坦分布决定

$$n_\varepsilon = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \tag{1.8.2}$$

k 是玻尔兹曼常量，体系的化学势 $\mu \leqslant 0$ 是温度的函数，$-\mu$ 随温度 T 逐渐降低而减小，当 $T \leqslant T_c$时，$-\mu = 0$，达到最小值。

对于处于体积为 V 的三维立体箱中的理想玻色气体，态密度函数为

$$D(\varepsilon) = (2\pi)^4 V\hbar^{-3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$$

质量为 m 的粒子在温度 T 下的德布罗意波长为

$$\lambda_D = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{1/2}$$

当温度 T 逐渐降低但还未小于 T_c时，$N_0 = 0$，$N_1 = N - N_0$保持常数。当 $T = T_c$时，$-\mu = 0$，代入式(1.8.1)右边积分项可积出。由此可得凝聚温度为

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk}\left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3} \tag{1.8.3}$$

因此，在达到凝聚温度时考虑坐标和动量的无量纲的相空间密度将达到

$$\rho = n\lambda_D^3 = 2.612 \tag{1.8.4}$$

式中，$n = N/V$ 为粒子数密度。于是，理想玻色气体能形成 BEC 的判定条件为 $\rho > 2.612$。例如，氦原子^{4}He 是玻色子，由于 $V/N = V_0/N_0$，$N_0 = 6.02 \times 10^{23}$，$V_0 = 27.6\text{cm}^3/\text{mol}$，$m = 4/N_0$，于是得到^{4}He 的凝聚温度 $T_c = 3.13$K，需要很低温度。这实际上是液体^{4}He 在 2.17K 以下出现超流性的根本原因，在液氦中有少部分(约10%)^{4}He 原子发生玻色-爱因斯坦凝聚，从而导致超流性。另外，可以得到当 $T \leqslant T_c$时的 N_0表示式

$$N_0 = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \tag{1.8.5}$$

上述讨论是针对理想玻色气体的,如果理想玻色气体被囚禁于一个空间变化的势场中,那么对于不同的囚禁势,表达式(1.8.4)也不相同。利用外部囚禁势阱的作用,可以使实现玻色-爱因斯坦凝聚的难度相对降低。此外,实际的玻色原子间存在着相互作用,使问题变得复杂。如果玻色子间为弱相互作用,可以用微扰论讨论,当相互作用势为排斥势情况,可以形成稳定的凝聚。当相互作用为吸引势情况,则不能形成凝聚。只有利用合适的外部囚禁势才能形成稳定的 BEC。

由上述讨论可知,实现玻色-爱因斯坦凝聚的关键就是要不断地提高玻色气体的无量纲相空间密度,使达到公式(1.8.4)给出的数值,也就是要把玻色气体捕获和囚禁起来,增加囚禁的粒子数以提高粒子数密度,并尽可能地降低气体温度。目前人们用激光冷却和囚禁技术获得大数目和高密度的超冷玻色原子气体,然后将样品装入静磁阱中,再利用射频蒸发冷却技术进一步降低温度,提高无量纲相空间密度,最后实现玻色-爱因斯坦凝聚。这一技术将在 §7.3 中讨论。可以采用第五章讨论的激光共振吸收技术来对得到的玻色-爱因斯坦凝聚态原子进行成像,从而可以确定原子的数目、密度、温度以及空间分布。

氢原子^{1}H 由两个费米子(一个电子,一个质子)组成,是最简单的玻色子原子,在过去 20 年里,人们利用激光磁光阱和蒸发冷却技术成功地使氢原子气体的相空间密度提高了 15 个数量级,但仍然没有用它第一个实现 BEC,这是因为它有较强的非弹性碰撞效应,如复合和自旋改变碰撞。相对来说,碱金属原子的激光冷却和囚禁更容易一些,1995 年美国国家标准与技术研究所 NIST 和 Colorado 大学 JILA 的 E.A. 康乃尔(Cornell)和 C.E. 魏曼(Wieman)小组和麻省理工学院 MIT 的 W. 克特勒(Ketterle)小组[58]分别用碱金属原子^{87}Rb 和^{23}Na 在改进后的磁光阱中通过蒸发冷却技术实现了 BEC,Rice 大学的小组也报道了超冷^{7}Li 原子进入量子简并区域的实验现象。这样经过了 70 年的不懈努力,终于实现了物理学的一个重大进展。又经过两年,1997 年后又有许多实验室实现了 BEC,主要用 Rb,少数用 Na,1998 年 MIT 小组终于实现了氢原子的 BEC。2001 年的诺贝尔物理学奖被授予这三个人。

图 1.8.6 是 MIT 组在 BEC 形成后关闭磁光阱得到的原子云的激光共振吸收成像图,中间亮部主要是凝聚相部分原子,外圈主要是非凝聚部分。可以看到,原子云从最初铅笔状开始扩大,非凝聚部分原子的速度分布是各向均匀的,因而均匀扩散,凝聚态部分主要沿 x 轴扩散。实验测得在 $T = 2\mu\text{K}$ 时,凝聚态峰值数密度 $n_c = 1.5 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$,凝聚态原子数目 $N_c = 5 \times 10^6$,在射频场工作状态下,凝聚态寿命约 20s,去掉射频场时,寿命减小到 1s。

实现玻色原子的 BEC 本身就具有很大的物理意义,人们又在追求实现费米原子的凝聚。实际上费米子是不可能直接凝聚的,只有把费米原子在极低温度下两两配对而构成玻色分子或费米原子对才有可能,这已经被用$^6Li_2$ 和$^{40}K_2$ 玻色分子及^{6}Li 和^{40}K 费米原子对实现[65]。此外,处在 BEC 状态下的物质会发生一些新的物

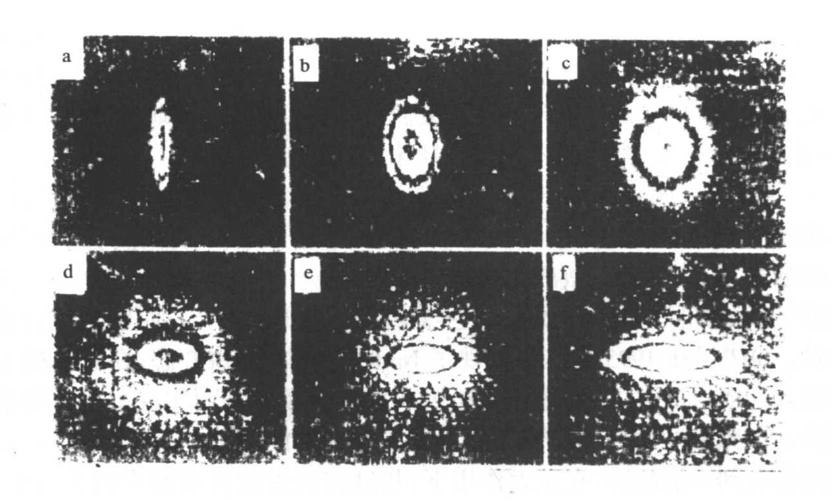


图 1.8.6　玻色-爱因斯坦凝聚成像及随时间扩散

理现象,例如,原子激射器就是一种,下面详细讨论。

三、原子激射器[59]

原子激射器是一个相干原子束发生器,它的英文名字是 atom laser,是根据光激射器(激光器,laser)取名的。但激光器发射的是相干电磁波,而原子激射器发射的是相干的物质波,因而翻译成“原子激光器”不是太好,而是类似微波激射器(maser)取名更合适。

原子激射器产生的原子有很小的动能,具有较长的德布罗意波长,表现出鲜明的波动性。束中所有的原子处于同一量子态,它们是高度相干的。正是相干性这一点使原子激射器与普通的热原子束有根本的不同,这一区别也非常类似于激光器与普通热光源的关系。

原子激射器除具有量子性、波动性和相干性这一最主要特性之外,高的“光谱亮度”是另一基本特征,束中原子的能量分散很小,“单色性”很好,能谱处于单模。

由于原子激射器发射的相干原子束中的原子都处于同一量子态,因而可以准直行进相当距离而没有明显发散,即“方向性”好。

由此可见,原子激射器的几个基本特征都类似于激光器,而使其具有这些基本特征的本质原因在于原子激射器发射的原子都处于同一量子态。

如何才能使原子都处于同一量子态呢? 目前看来唯一的途径就是将玻色原子制备成玻色-爱因斯坦凝聚态,然后用合适的方法将 BEC 中的部分原子耦合出激光阱,就形成了原子激射器,这与光学谐振腔中高简并度的光子被部分反射镜耦合输出形成激光一样。

但是原子激射器与 BEC 系统并不完全相同。一是 BEC 是一个处于极低温度下的热平衡系统,而原子激射器是一个开放系统;另外,原子激射器中原则上只要求原子处于同一量子态,但并不一定是最低量子态。因此,原则上说,原子激射器可以不用 BEC 系统来实现,只不过现在还未找到其他途径。

自从 1995 年从实验上实现了 BEC 态,原子激射器的概念就产生了,很快到 1997 年就被美国 MIT 的 W.Ketterle 组和 NIST 的 D.Phillips 组从实验上实现并证实。类似激光器由谐振腔、激活介质和输出耦合器构成一样,原子激射器中谐振腔是囚禁原子的磁光阱,激活介质是玻色-爱因斯坦凝聚原子团,而输出耦合器用了射频脉冲。MIT 组在 1995 年首先实现了 Na 原子气体的 BEC 态,在这基础上在磁光阱中送入与 Na 原子的一对超精细能级共振的射频脉冲而实现了玻色凝聚体的输出耦合。射频脉冲的作用是使部分原子在超精细能级之间发生跃迁,从而由原来的捕陷态变到非捕陷态,在重力作用下,相继离开磁光阱而形成相干原子束,如图 1.8.7 所示。实验上使用的射频脉冲宽度约 6.6μs,脉冲间隔约 5ms,每次形成 BEC 后能得到最多 8 个相干原子脉冲,每个脉冲在空间呈月牙形分布。

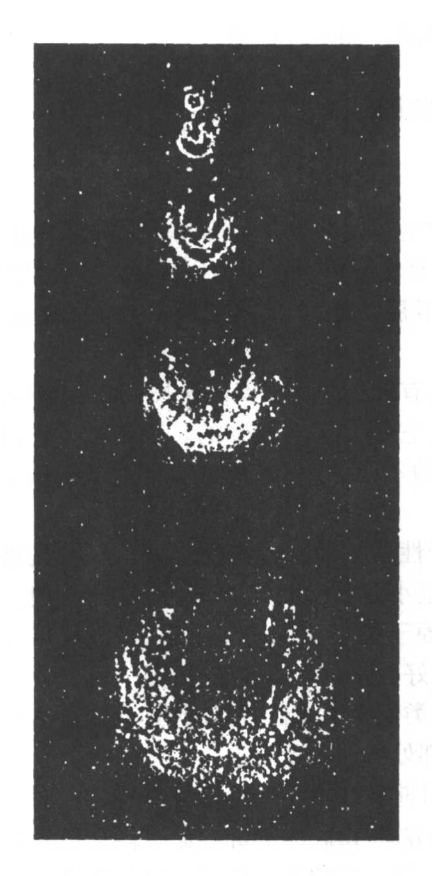


图 1.8.7 相干 Na 原子团脉冲成像图

为了证实形成 BEC 的原子以及使用射频式输出耦合器产生的原子脉冲都是相干的,该组用一束聚焦成截面为 12μm × 67μm 的薄片状的 Ar^+ 激光射入磁光阱,将水平向雪茄状 Na 原子团截成两段进行原子干涉实验。当关断产生磁光阱的电流及激光器,让这两段 BEC 原子团自由下落并同时膨胀,经过 40ms 后在相互重叠区用吸收成像法清楚地观测到了高反衬度的干涉条纹,如图 1.8.8(a)所示。由条纹间距可以得到原子德布罗意波的波长为 30μm,是室温下对应波长的 4×10^5 倍。进一步,将关断磁光阱释放原子改成通过射频式输出耦合器输出原子,也观测到了高反衬度的干涉条纹,如图 1.8.8(b)所示。

从上述讨论可知,原子激射器和光激射器中的量子(原子和光子)都是玻色子,是处于高度简并态,从量子力学基本原理看它们都有波动性。因此,相干原子束与相干光束

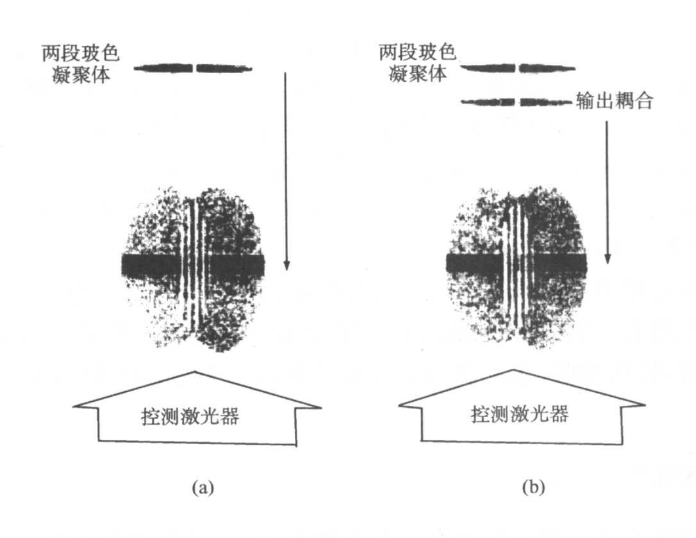


图 1.8.8　玻色-爱因斯坦凝聚体的原子干涉

一样,在许多方面具有共同特征,从而开辟了原子光学新领域[72]。它包括形成以原子衍射、原子干涉、原子全息术和原子激射器为代表的波动原子光学;以相干原子束的准直、聚焦、分束和反射为代表的几何原子光学;以 BEC、原子激射器和下面要介绍的原子纠缠态为代表的量子原子光学;以及以光速减慢、原子四波混频和 BEC 中的超流为代表的非线性原子光学。其中有些在 §7.3 中详细讨论。

但是由于这两种量子表现的性质不同,两种激射器也有若干不同的地方:

(1) 光子可以通过辐射过程产生,因此光可以在光激射器中被放大,使光子数增多,而原子激射器中的原子数却不能被放大,可以增加处于确定量子态的原子数,但同时又减少了处于其他态的原子数。

(2) 光子没有静质量,而原子有静质量,因此原子激射器运转中必须考虑地球引力作用。

(3) 原子之间有复杂的相互作用,使得原子激射器中的物理过程变得很复杂,输出的相干束也容易因相互作用而发散,在大气中相互作用更严重,只能行进很短,远不如相干光束。

(4) 原子有内部结构和量子能态,很容易受到外部因素(如热、电场、磁场、微波、光波等)的影响而改变,从而影响原子激射器的运转,当然也可以用某些外部因素去控制它的运转状态。

(5) 原子激射器中的原子温度极低,在基态,处于玻色-爱因斯坦凝聚热平衡态,而光激射器中的原子处于非平衡态,粒子布居数出现反转。

虽然原子激射器已经问世，但还存在大量的实验和理论工作要做。例如，在实验上，研究在其他非重力方向输出相干原子束的技术、减少原子束发散的技术和设计新的连续运转的原子激射器等。这已取得重大进展，1998 年在 NIST 研制成一台全方向（可在水平面上 360°任意方位射出）、可调谐（出射速度可任意调整）、高准直（发射角度 <2mrad）的准连续钠原子激射器。他们在这基础上还完成了物质波的四波混频实验，从而开创非线性原子光学的研究。在理论上，由于原子和光子的性质不同，只能借用原有的激光理论中若干术语、概念和少量方法，必须建立全新的原子激射器理论模型，探索各种可能的机制，探讨相干原子束的特征及与其他物质系统的相互作用等。另外，探索原子激射器在原子钟、原子光学、基本常数的精密测量、基本对称性的检验、芯片制造中的原子束沉积及纳米技术中的应用也是很有意义的工作。

四、量子计算机[60]

随着人们对计算机的计算速度的要求越来越高，计算机所用集成电路的晶体管数目在经验上是随时间按指数规律增长，被称为摩尔定律。这要求集成电路单位面积内包容的晶体管数目越来越多，也即晶体管越做越小。2005 年技术上已经实现的规模生产的刻蚀最小尺寸为 90nm，根据国际半导体技术规划的指标，到 2014 年将达到 35nm，由微电子器件进入纳米器件。目前虽然在实验室已实现了这一指标，但与大规模生产的实现不是一回事，还有很长的路要走。此外，在如此小的尺寸上，电子运动还要考虑量子力学规律，再加上其他一些问题，如巨大的发热量，使现有的计算机方案不能工作[61]。

人们设想了一些方案来解决这一难题，最近几年的一个热门方案是量子计算机。什么是量子计算机呢？简单地说，就是实现量子计算的机器。量子计算是相对经典计算而言的，在经典计算机中，输入态和输出态都是经典信息，以比特作为信息基本单元。通常用二进制，一比特表示一个二进制数据位，即 0 或 1。经典计算机中每个数据位只能处于两个态（即数）之一，或者是 0，或者是 1。如输入二进制序列 101101，所有的输入态都相互正交，不可能输入叠加态。另外，经典计算机内部的每一步变换（即计算）都将正交态演化为正交态，如 0 变换为 1。而量子计算机的输入态和输出态一般为叠加态，相互之间通常不正交，量子计算机中的变换（即量子计算）包括所有可能的幺正变换。

存储量子信息的基本单元是量子位，或量子比特（qubit），它是二维希尔伯特空间中的任意基本矢量，与经典二进制 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 正交本征态不同，可以同时处于两个正交态 $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 的叠加

$$|\Psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle, \qquad |a|^2 + |b|^2 = 1 \tag{1.8.6}$$

具有任意两态的量子体系都可成为量子位载体，如二能级原子或离子、光子的两个偏振态、磁场中自旋为 1/2 的粒子等。

由 L 个量子位组成的量子寄存器能够一次存储 2^L 个数字(即 2^L 维希尔伯特空间的矢量)，这意味着量子计算机能够在一个计算步骤中对于被编码在 L 个量子位的 2^L 个数字进行量子并行的数学运算。而一个由 L 个经典位(即经典比特)组成的经典寄存器一次仅能够存储 2^L 个可能数中的一个。任何经典计算机为了完成相同的任务必须重复 2^L 次相同的计算或使用 2^L 个不同的并行工作的处理器，两者本质的区别是明显的。随着 L 的增加，量子寄存器的存储能力将指数上升。

因此，量子计算最本质的特征为量子叠加性和相干性。量子计算机对每一个叠加分量实现的变换相当于一种经典计算，所有这些经典计算同时完成，并按一定的概率振幅叠加起来，给出量子计算机的输出结果，这种量子并行计算大大提高了量子计算机的效率，使它可以完成经典计算机无法完成的工作。1994 年 Shor 给出的大数因子分解量子算法是一个典型例子，将分解一个大数所用的时间与这个数的位数的关系从经典的指数关系提高到多项式关系，大大提高了运算速度，降低了分解的时间，显示出量子计算机并行计算的优越性，同时也使得建立在大数因式分解指数算法基础之上的经典保密系统面临挑战，促进了量子计算机的发展。

由于量子计算区别于经典计算的根本点就是量子态的相干叠加，而实际的量子计算机必然在一定程度上与环境耦合，环境是由大量粒子或运动模式构成的，其运动方式带有很大的随机性，其中包括有限温度的热涨落和零温时的量子涨落，以及外界电磁场的影响。这些涨落和影响会导致量子态叠加中相干性随时间的退化，即量子退相干，使量子计算过程出现错误，甚至完全失效。要使量子计算成为现实，一个重要问题是克服退相干，目前量子编码纠错是克服退相干的最有效方法。

最近几年，由于 Shor 的大数因式分解量子算法和量子纠错码的提出，使量子计算机在理论上和在实验上有了迅速的发展。新的量子算法的提出，各种纠错码的产生，实验上量子隐形传态(quantum teleportation)的成功，多到五光子量子纠缠的实验实现，基本量子逻辑门“控制非”门的实现，能实现多个量子位简单量子算法的量子计算机的实现以及澳大利亚 B.E.Kane 的建立较大规模的可实用的量子计算机方案的提出，使得量子计算机一步步的向着实用阶段发展。

对量子信息进行处理和运算的基本单元是量子逻辑门，不同于经典计算是将正交态转换成正交态，在量子计算机中，对量子位的门操作就是对量子位态的幺正变换。已经证明，任意的幺正变换均可分解为对单量子位态矢的旋转操作(即单量子位转动门)和对二量子位态的“控制非”(CNOT)操作(即控制门)的组合。因此，实现量子计算机的基础是如何实现多个量子位及单量子位门和二量子位 CNOT 门。

在实验上，单量子位门较容易实现，而 CNOT 门的实现却比较困难。CNOT 门是二量子位门，它根据一个量子位（“控制位”）的状态来决定另一个量子位（“目标位”）的状态。“控制位”为 0，则“目标位”保持不变；“控制位”为 1，则“目标位”翻转。由于对量子位的测量会影响它的状态，使叠加态发生“坍缩”，因而不能像经典计算机那样，先测量“控制位”，再根据结果对“目标位”操作。在量子计算机中，CNOT 门的实现要靠两个量子位间的相互作用，即“控制位”和“目标位”要相互耦合，处于一种“纠缠态”（entanglement state），这是实现 CNOT 门的前提。

到目前为止，已经提出了多种实现量子计算机的方案，包括光腔方法、离子阱方法、核磁共振方法、量子点方法和硅基核磁共振方法等。其中，已在实验上实现了 CNOT 门的主要有前三种。

光腔方法是最早提出的实现 CNOT 门的方法，它利用的是原子与光腔光子的相互作用。原子的高里德伯能级、光子的偏振都可以作为量子位，量子位之间的耦合通过原子与光腔作用或光子与光腔作用实现。这种方法的主要问题是很难实现量子门之间的连接，而且为减小环境辐射的影响，需要极低温超导光腔。因此，这并不是实现量子计算机的最佳方案。但是，光腔方法在量子通讯领域有着广泛的应用，量子态的稳形传输实验的成功，使量子通讯达到了接近实用的地步。最近又实现了原子的 EPR 对，使量子通讯得到了进一步的发展。

离子阱方法用束缚在冷阱中的规则排列的离子的超精细结构能级作为量子位，用两束频率相差很小的激光诱导拉曼跃迁来控制量子位的状态。调节激光的作用时间，就可以实现对单量子位态的任意旋转操作。离子通过相互间的库仑力耦合而成集体振动，不同的振动模式用不同的声子态来表示。激光作用时与离子水平振动方向有个夹角，这样，激光的作用能同时影响离子内部的能级和外部的水平集体声子振动，从而使二者耦合起来。通过离子的水平集体声子振动，不同离子的量子位之间实现了相互纠缠。

离子阱方法的优点是可以直接实现“多控制位非”门（$\mathrm{control}^n$ - not）操作，而不必用单量子位门和 CNOT 门去组合。但是，由于要求多个离子规则排列、多位激光寻址等技术上的困难，因此很难实现很多量子位。实验上做到的是利用一个离子的内部能级和外部振动态作为两个量子位实现 CNOT 门。

核磁共振方法是目前实验上最成功的方法。它利用液体分子中原子的核自旋在磁场中的塞曼分裂作为量子位，对量子位的操纵由射频场完成。一个分子的不同原子的核自旋代表不同的量子位，它们的塞曼分裂大小不同，相应的核磁共振频率也不同，利用不同的核磁共振频率，可以对不同的量子位进行操作。与前面两种方法相比，核磁共振方法不是基于单原子（光子、离子）的。这种方法中，量子位的态由大量同种分子的统计性质来表现，某一个量子位的态由相应原子的核自旋能级上的布居决定。分子中原子之间存在核自旋相互作用，这正好可以使量子位间

产生耦合,得以实现 CNOT 门。

核磁共振方法[62]的优点是利用了大量分子的统计性质,因此受外界干扰小,退相干时间长,而且实验在室温下进行。这些优点使量子计算机最近的实验进展全部集中在这方面,最近已经实现了 7 个量子位的计算机,并实现了最简单的 Deutsch 算法及 Grover 快速查找算法等的实验演示。缺点是不能实现较多量子位,随着量子位的增多,分子的选择、量子位的寻址、信号的读出都将发生困难。

量子点是最近固体物理中实现的一种零维态,横向尺寸在 10nm 以下,电子在三维方向上运动都受限制,它的能级结构不是宽能带,而是像原子一样有窄的分立能级特性,能级宽度可小于 10meV,像一个大的人造原子[68]。因此,每个量子点的基态和第一激发态可以作为$|0\rangle$和$|1\rangle$态,从而成为一个量子位。原则上也可用来作量子计算机,不过目前由于量子点本身还不稳定和成熟,还未能实现。

以上四种实验方法,其共同的缺点是无法实现大量量子位,它们只能用来进行一些原理性的研究,而不能作为建造实用的量子计算机的基础。最近澳大利亚的 B.E.Kane 提出一种方案[63],将核磁共振与半导体技术结合起来,可以实现大量量子位,有可能实现实用的量子计算机,这就是硅基核磁共振方法。

这种方案的基础仍然是核磁共振。与普通的核磁共振方法不同的是,它的量子位是单原子的核自旋。因此,为了防止热激发,实验需要极低温。但是,另一方面,量子位的多少却不受限制,可以形成大规模的量子位系统,从而实现实用的量子计算机。

方案的基本原理如图 1.8.9,将^{31}P 施主原子有规律地镶嵌在半导体 Si 晶体表

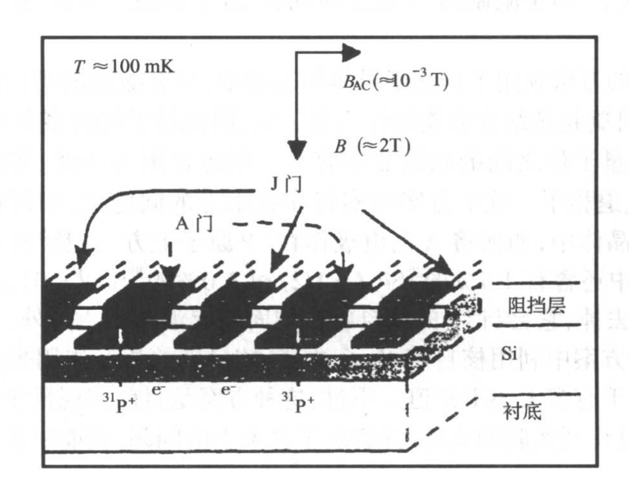


图 1.8.9 硅基核磁共振方法的原理图

面之下,在 Si 晶体表面上加一绝缘薄层隔离,薄层上是金属电极。外加纵向的强磁场和横向的射频场。强磁场使^{31}P 原子的核自旋能级分裂,形成的二能级系统作为量子位;而射频场可以翻转核自旋,从而控制量子位的态。金属电极分为 A 门和 J 门两种,A 门位于各个^{31}P 原子上方,用来寻址;J 门位于两 A 门之间,用来控制量子位之间的耦合。

在低温下,^{31}P 原子提供的电子仍然会吸附在$^{31}P^+$ 离子周围运动。在位于各个^{31}P 原子上方的 A 门加正电压,可以提升电子波函数远离^{31}P 核,从而控制核自旋与电子的超精细作用强度,进一步控制核磁共振频率,达到"寻址"的目的。在两个 A 门之间的 J 门加正或负电压,使相邻^{31}P 原子之间产生或排除电子云,使两原子的电子云连接起来或不重叠,从而使两原子的电子-电子之间的耦合打开或关闭。这样,不同原子的核自旋(即量子位)通过同一原子的核自旋与电子的超精细作用和不同原子之间的电子-电子作用关联起来,也就是把不同量子位纠缠起来。

此外,J 门还有一个重要作用,就是协助量子位的读出。J 门上电压加大会使电子-电子作用增强,当作用强度超过一定限度时,核自旋态的基态和激发态就会对应于电子-电子相互作用态的单态($|\downarrow\downarrow\rangle$)和三态($|\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow\rangle$),这两个态可由测量 A 门间的电容来识别。

实验选择 Si:^{31}P 系统来做量子计算机是因为:一方面,^{31}P 的核自旋 $I=1/2$,适合作为量子位;另一方面,自然丰度为 92.3%的^{28}Si 的核自旋 $I=0$,它与^{31}P 的核自旋没有相互作用,避免了核-核之间自旋耦合带来的消相干。事实上在低浓度^{31}P 和低温($T=1.5$K)下,电子自旋弛豫时间为几千秒,^{31}P 核自旋弛豫时间超过 10 小时。在 mK 温度下,声子限制的^{31}P 弛豫时间在 10^{18}s 量级。因此,这是一个理想的非消相干系统。

B.E.Kane 的方法利用了目前半导体加工技术,具有极强的可行性。由于用的是单原子的核自旋超精细分裂能级作为量子位,因此量子位的多少不受限制,可以做得很大,而且量子位之间的联结非常容易。但也正因为如此,实验需要极低温(100mK)以防止退相干。这个方案的实行在技术上的问题是,如何将 P 原子有规律地镶嵌在 Si 晶体中,如何将 A 门电极作在^{31}P 原子上方,以及^{28}Si 晶体的同位素提纯。由于 Si 中还含有 4.7%的^{29}Si($I=1/2$)和 3.0%的^{30}Si($I=0$),必须把核自旋 I 不为 0 的^{29}Si 去掉,它会与^{31}P 的核自旋作用而引起消相干。另外,方案并没有实验的支持,因此方案中利用核自旋-电子-电子-核自旋的相互作用来实现量子位间的耦合,其退相干有多大还不知道。不过,这种方案是目前实现量子计算机的最可行的方案。一旦得到实验的支持,并解决了技术上的问题,就能制造出可以实用的计算机。

参 考 文 献

[1] 国家自然科学基金委员会.原子分子物理学.北京:科学出版社,1991.

[2] 张绮香.高激发态里德伯原子.物理,1981,10:273.
张森.高激发态原子及其与辐射的相互作用.物理,1990,19:654.
夏慧荣,王祖赓.分子光谱学和激光光谱学导论.上海:华东师范大学出版社,1989:195~201.
T.F.Gallaher.Rydberg atoms.Reports on progress in physics, 1988,51:143.
M.B.Rabin.High Excited States of Polyatomic Molecules.New York:Academic Press,1975.
D.Briggs.X射线与紫外光电子能谱.北京:北京大学出版社,1984:21.
[3] 张群.博士研究生论文.中国科学技术大学,1999.
[4] 陈志坚.博士研究生论文.中国科学技术大学北京研究生院,1992.
[5] 凤任飞等.氦原子光学振子强度的高分辨 dipole(e,e)研究.中国科学 A,1996,26:744.
[6] H.Winter and F.Aunagr.Hollow atoms.J.Physics B,1999,32:R39.
L.Jownel et al..Physical Review Letters, 1996,76:30.
[7] 黄雯.原子的双电子高激发态与库伦三体问题.现代物理知识,1995,7:(1):23.
S.M.Silverman and E.N.Lassetter.J.Chem.Phys.1963,40:1265.
R.P.Madden and K.Codling.Phys.Rev.Lett.1963,10:516.
[8] S.Watanabe,C.D.Lin.Physical Review A,1986,34:823,1984,29:1019.
[9] M.Domke,G.Remmers and G.Kaindl.Phys.Rev.Lett.1992,69:1171.
J-Z Tang et al..Physical Review A,1993,48:841.
M.Domke et al..Physical Review A,1995,51:R4309.
K.Schulz et al..Phys.Rev.Lett.1996,77:3086.
X.J.Liu et al..Phys.Rev.Lett.2003,91:193~203.
[10] H.Winik and S.Doniach.Synchrotron radiation research,chapter 4 and 11.New York,Plenum,1980.
魏光普.扩展 X 射线吸收精细结构及其应用.物理,1983,12:663.
陆坤权.扩展 X 射线吸收精细结构谱.物理学进展,1985,5:125.
[11] K.Z.Xu et al..Physical Review A,1996,53:3081.
[12] 陆福全,杨福家.基于加速器的原子物理学.物理学进展,1994,14:345.
[13] H.G.Berry and M.Hass.Beam-foil spectroscopy.Annual Review of Nuclear and Particle science, 1982,32:1~34.
叶慧,孙昌年,杨福家.束箔光谱学研究.物理学进展,1982,2:18.
邓磊,于桂菊.束箔光谱学及其近况.物理,1985,14:129.
[14] 陆福全,施伟,杨福家.共线快速激光光谱学及其应用.物理,1995,24:30.
R.A.Phaneuf et al..Merged-beam experiments in atomic and molecular physics.Rep.Prog.Phys.1999,62:1143.
[15] S.Datz.et al..Atomic Physics III Accelerator-Based Collisions.Rev.Mod.Phys.1999,71:S225.
I.D.Williams.Electron-ion scattering.Rep.Prog.Phys.1999,62:1431.
[16] R.E.Scholten et al..Superelastic electron scattering from sodium.J.Physics B,1993,26:987.
[17] 尹澜,玻色-爱因斯坦凝聚领域 Feshbach 共振现象研究进展,物理,2004,33:558.
H.Feshbach,Theoretical Nuclear Physics,New York,1992.
C.D.Warnet et al..J.Physics B,1986,19:3297.
J.F.Williams.J.Physics B,1988,21:2107.
[18] 薛增泉,吴全德.电子发射与电子能谱.北京:北京大学出版社,1993:164.
刘世宏,王当憨,潘承璜.X射线光电子能谱分析.北京:科学出版社,1988:54.
C.D.Cappello et al..Physical Review A,1998,57:R693.
[19] N.Sherer et al..Physical Review Letters,1999,82:4615.

T. Hayaishi et al.. Physical Review A, 1996, 54: 4064.

[20] M. N. Piancastelli. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999, 100: 167.
B. Kempgens et al.. Physical Review Letters, 1997, 79: 35.
A. A. Pavlychev et al.. Physical Review Letters, 1998, 81: 3623.

[21] D. Briggs. X 射线与紫外光电子能谱. 北京:北京大学出版社, 1984: 182.
刘世宏, 王当憨, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析. 北京:科学出版社, 1988: 43.

[22] D. Briggs. X 射线与紫外光电子能谱, 第一章. 北京:北京大学出版社, 1984: 39.
薛增泉, 吴全德. 电子发射与电子能谱. 北京:北京大学出版社, 1993: 167.
S. X. Tian et al.. J. Physics B, 1998, 31: 2055.

[23] S. X. Tian et al.. J. of Electron spectroscopy and Related Phenomena, 1999, 105: 99.

[24] 张志三. 簇离子物理. 物理, 1991, 20: 198.
王广厚. 团簇物理学, 物理, 1995, 24: 13.

[25] 冯孙齐. C_{60}的发现、制备、结构、性质及其潜在应用前景. 物理, 1992, 21: 333.
藏文成, 都有为. C_{60}原子团簇与 C_{60}团簇固体. 物理, 1992, 21: 133.
E. E. B. Campbell and F. Rchmund. Fullerene reactions. Rep. Prog. Phys. 2000, 63: 1061.

[26] 谢希德、叶令. 从"布基球"到"布基管"和"布基洋葱". 物理, 1994, 23: 7.
解思深. 碳纳米管列阵研究的新进展. 物理, 1997, 26: 193; 富勒烯和它的基本物理、化学问题. 物理, 1997, 26: 195.
曹肇基, 解思深. 碳纳米管研究的最新进展. 物理, 1998, 27: 707.
S. Amelinckx et al.. Electron diffraction and microscopy of nanotubes. Rep. Prog. Phys. 1999, 62: 1471.
彭练矛, 张灶利, 薛增泉, 吴全德、顾镇南. 亚纳米碳管的稳定性—碳纳米管到底可以小到多小. 物理, 2001, 30: 325.
李志兵等, 碳纳米管场致电子发射新机制, 物理, 2004, 33: 705.
张立德, 张玉刚, 非碳纳米管研究的新进展, 物理, 2005, 34: 191.

[27] 沈乃徵. 国际单位制的形成、建立和发展. 物理, 1991, 20: 183.
赵克功. 激光与计量基准. 物理, 1997, 26: 451.
沈乃徵. 基本物理常数最新推荐值评述. 物理, 2001, 30: 203.

[28] 罗学立, 朱熙文. 离子囚禁技术与量子计算基准的新进展. 物理, 1996, 25: 539.

[29] 郭奕玲. 铯原子钟的创建. 近代物理知识, 1990, 6: 10.
杨福家. 原子物理学. 北京:高等教育出版社, 1990: 514 ~ 519.
A. 科尼. 原子光谱学和激光光谱学, 第十八章. 北京:科学出版社, 1984.

[30] 何景棠. μ 子催化冷核聚变. 物理, 1989, 18: 461.

[31] M. H. Holzscheiter and M. Charlton. Ultra-low energy antihydrogen. Reports on Progress in Physics, 1999, 62: 1.
夏元复. 反氢和反原子. 物理, 1996, 25: 449.
G. Gabrielse et al., Phys. Rev. Lett. 2004, 93: 073401.

[32] 王少阶. 电子偶素物理学. 物理, 1985, 14: 215.
S. Berko and H. N. Pendleton. Positronium. Ann. Rev. Nucl. Port. Sci. 1980, 30: 543.
徐克尊, 陈宏芳, 周子舫. 近代物理学. 北京:高等教育出版社, 1993: 422 ~ 428.

[33] 杜孟利. 磁场中的原子. 物理, 1992, 21: 263.
M. L. Du and J. B. Delos. Phys. Rev. Lett, 1987, 58: 1731; Phys. Rev. A, 1988, 38: 1913.
D. Kleppner and J. B. Delos, Foundations of Physics, 2001, 31: 539.

[34] W. Clark, C. H. Greene. Adventures of a Rydberg electron in an anisotropic world. Rev. Mod. Phys. 1999, 7: 821.
张森. 高激发态原子及其与辐射的相互作用. 物理, 1990, 19: 654.
饶建国. 强电、磁场中的原子. 物理, 1996, 25: 207.
J. Pinard. Atomsin Strong Field, Eds. C. A. Nicolaides, C. W. Clank and M. H. Nayfeh. Plenum Press, New York, 1990: 17.

[35] 张杰. 强场物理. 1997, 26: 643.
胡希伟. 强场物理简介. 中国科学技术大学内部报告, 1997.
张杉杉, 刘学后, 王骐. 强激光场中的原子电离. 物理, 1997, 26: 339.

[36] J. H. Eberly et al.. Above-threshold ionization. Physics Reports, 1991, 204: 331.

[37] J. Wallace. Laser Focus World, 1999, 6: 24.
H. Hogan. Photonics Spectra, 1999, 7: 34.
张光寅. 光子学若干前沿问题. 物理, 2001, 30: 628.

[38] 徐春凯, 陈向军, 徐克尊. 单原子分子测控的进展. 物理学进展, 2001: 21.
扬金龙, 李震宇, 侯建国, 朱清时. 单分子科学进展. 物理, 2000, 29: 579.

[39] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科学技术出版社, 219.
D. M. Eigler, E. K. Schweizer. Nature, 1990, 344: 524.
P. Zeppenfeld, C. P. Latz, D. M. Eigler, Ultramacroscopy, 1992, 128: 42.

[40] S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa. Appl. Surf. Sci, 1992, 60/61: 643.

[41] 吉望西, 王义遒. 激光光钳在生物技术中的应用新进展. 物理, 1996, 25: 707.

[42] H. Ito, K. Sakaki, T. Nakata et al.. Ultramicroscopy, 1995, 61: 91; Optics communications 115 (1995) 57; Phys. Rev. Lett, 1996, 76: 4500.
M. J. Renn et al.. Phys. Rev. Lett. 1995, 75: 3253.
胡建军, 印建平. 物理, 2001, 30: 635.

[43] 薛平, 梁励芬, 董树忠. 量子围栏. 物理, 1994, 23: 582.
M. F. Grommie et al.. Science, 1993, 262: 218.
G. P. Collins. Physics Today 1993, 4(11): 17.

[44] D. H. Huang, H. Uchida and M. Aono. J. Vac. Sci. æ Technol. B, 1994, 12: 2429.
D. H. Huang and M. Aono. Surf. Sci, 1997, 386: 166.

[45] J. K. Gimzewski et al.. Science, 1998, 281: 531.

[46] B. C. Stipe, M. A. Rezaci and W. Ho. Science, 1998, 279: 1907.

[47] 田芳, 李建伟等. 原子力显微镜及其对 DNA 大分子的应用研究. 物理, 1997, 26: 238.
A. D. Zhao et al.. Science, 2005, 309: 1542.

[48] H. J. Lee and W. Ho. Science, 1999, 286: 1719.

[49] 徐永昌. 质子微探针. 物理, 1983, 12: 559.
T. A. Cahill. Proton microprobes and particle-induced X-ray analytical systems. Annual Review of Nuclear and Particle Science, 1980, 30: 211.

[50] 陆家和, 陈长彦等. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1988: 174 ~ 212.
J. Liu et al.. Surf. Sci, 1992, 262: L111.
J. Liu. Proceedings-Annual Meeting. Microscopy Society of America 1993, San Francisco Press Inc., 1993: 720.

[51] 陆家和, 陈长彦等. 表面分析技术. 北京: 电子工业出版社, 1988: 100 ~ 131.

[52] D. Blavette et al.. Rev. Sci. Instrum. 1993, 64: 2911.

朱逢吾,职任涛,张瑗.原子探针的发展及其对金属内界面的研究.物理,1999,28:624.

[53] J.C.H.Spence, U.Weierstall and W.Lo.J.Vac.Sci.& Technol.B,1996,14:1587.
U.Weierstall,J.C.H.Spence.Surf.Sci,1998,398:267.

[54] Y.Mori et al..Japan-China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing.Engineering,Japan,1996:131 ~ 135.

[55] Shuming Nie and S.R.Emory.Science,1997,275:1102.
Shuming Nie and R.N.Zare.Annu.Rev.Biophys.Biomol.Struct,1997,26:567.

[56] B.C.Stipe,M.A.Rezaci and W.Ho.Science,1998,280:1732.

[57] 陈徐宗,周小计,陈帅,王义遒.物质的新状态——玻色-爱因斯坦凝聚.物理,2002:31:141.
王育竹,李明哲,龙全.碱金属气体中的玻色-爱因斯坦凝聚.物理,2002,31:269.
钟云霄.热力学与统计物理,第四章.北京:科学出版社,1988.
龚昌德.热力学与统计物理学,第七章.北京:高等教育出版社,1984.

[58] M.H.Anderson et al..Science,1995,269:198.
K.B.Davis et al..Phys.Rev.Lett,1995,74:5205.

[59] 李师群,周义东,黄湖.原子激光器.物理,1998,27:11.
邓鲁.原子激光器与非线性原子光学.物理,2000,29:65.
周小计,陈徐周,王义遒.原子激光器研究的最新结果.物理,2000,29:121.

[60] A.Steane.Quantum Computing.Reports on Progress in Physics,1998,61:117.
段路明,郭光灿.量子计算机.物理,1998,27:53.
徐春凯,徐克尊.基于单原子的量子计算机.物理,1999,28:337.
孙昌璞.量子测量问题的研究及应用.物理,2000,29:457.
D.Bouwmeester et al..Experimental quantum teleportation.Nature,1997,390:575.
Z.Zhao et al..Experimental demonstration of five-photon entanglement and open-destination teleportation.Nature, 2004,430:54.
薛飞,杜江峰,周先意,韩荣典.通向通用量子计算机之路.物理,2004,33:562.

[61] 刘洪图,吴自勤.超大规模集成电路的一些材料物理问题(II)——尺寸缩小带来的巨大挑战.物理, 2002,31:11.

[62] 罗军,曾锡之.核磁共振量子计算机的实验实现.物理,2001,30:628.

[63] B.E.Kane.Nature,1998,393:133.

[64] 楼南泉,朱起鹤,王秀岩主编.态-态反应动力学和原子分子激发态.大连:大连理工大学出版社,1997.

[65] M.Greiner et. al..Nature,2003,426:537.
S.Jochim et .al..Science,2003,302:2101.
C.A.Regal et.al..Phys.Rev.Lett.2004,92:040403.
M.W.Zwierlein et.al..Phys.Rev.Lett.2004,92:120403.

[66] G.B.Armen et al..J.Phys.B,2000,29:R49.
F.Gelmukhanov, H.Agren.Phys.Rep,1999,312:87.
苑震生.博士研究生论文,中国科学技术大学,2003.
Viefhaus et al..Phys.Rev.Lett,2004,27:083001.

[67] 李宗伟,肖兴华.天体物理学,北京:高等教育出版社,2001.
陆琰.中子星与奇异星.物理,1997,26:387.

[68] 夏建白.量子阱、超晶格物理及其在光电子领域中的应用.物理,2004,33:684.

[69] G.Baur et al.. Search for antihydrogen at LEAL.Phys.of Atomic Nuclei,1996,59:1509.

[70] J.G.Hou,J.L.Yang et al..Nature,2001,409:304;Phys.Rev.Lett,1999,83:3001.

[71] A.D.Zhao,Q.X.Li et al..Science,2005,309:1542.
潘栓,赵爱迪,相金龙,侯建国.通过单分子化学调控单个离子磁性.物理,2006,35:87.

[72] C.S.Adams et.al..Atomic Optics.Physics Repovts,1994,240:143.
P.Mustre.Atom Optics.Springer Verlag,2001.
印建平,王正岭.原子光学讲座第一、二、三讲.物理,2006,35(69):151,330.

[73] 陈徐周.光的量子相干性与光频率的超精密测量.物理,2006,35:207.
魏志义.2005年诺贝尔物理学奖与光学频率梳.物理,2006,35:213.

第二章　原子的激发态结构

在这一章要介绍周期表内各族原子的能级结构，基态结构在大学原子物理学课程中已经讲过，高激发态很复杂，上一章已介绍过，本章着重是低激发态结构。在第一节和第四节介绍一些基本知识。从第二节开始按周期表分族介绍。周期表在附录Ⅱ中给出，画的与常见的有些不同，除考虑化学性质以外，也考虑到原子的电子排列结构，如将 0 族原子氦放在ⅡA 族。我们将氢、碱金属ⅠA 族原子和ⅠB、ⅢA 族原子放在第二节讨论，它们在满支壳层外都只有一个电子：s 或 p 电子，具有相似的能级结构。第三节介绍氦原子和ⅡA、ⅡB 族原子，它们都是满 s 支壳层原子。我们将最外层具有两个 p 电子的ⅣA 族原子与最外层有六个 p 电子的满支壳层的惰性气体 0 族原子放在一起在第五节介绍，这是因为它们的激发态结构相近。第六节介绍最外层有三个、四个或五个 p 电子的ⅤA、ⅥA 和ⅦA 族原子。最后一节介绍属于过渡元素包括稀土元素的ⅢB～ⅦB 和Ⅷ族原子。

本章以及下一章内容是最基本的，但又是做原子分子物理研究必需掌握的基础知识。涉及本章内容主要可参考文献[1]～[8]。

§2.1　电子组态和原子态

一、原子单位[2,3]

在过去的原子物理学习中一般均用国际单位制，这已经在第一章介绍了，主要的三个单位是：质量单位千克(kg)，长度单位米(m)，时间单位秒(s)。有时我们也用其他一些实用的单位，如能量用 eV。

但是在原子物理研究工作中，特别是理论计算中，为避免计算公式的表达过于繁杂，常使用“原子单位(atomic unit)”，简写为 a.u.，让一些基本的常数为 1：

$$m = e = \hbar = 1$$

根据这个规定，原子的质量取电子质量 m 作单位，电荷取电子电荷 e 为单位，角动量取普朗克常量 $\hbar$ 作单位。

由这三个基本单位出发，为简化计算和表达，让氢原子基态的主要物理量的原子单位为 1，可定义其他一些物理量单位。例如，a_0是玻尔半径，量纲为长度，因此，原子长度单位取 a_0，在原子单位下 $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/me^2 = \hbar/m\alpha c = 1$。氢原子基态电子运动角动量为 $\hbar$，原子角动量单位取为 $\hbar$，在原子单位下 $\hbar = 1$。这时电子运

动的动量是 $\hbar/a_0 = m\alpha c$，在原子单位下也为 1，因此取 $\hbar/a_0$ 为原子动量单位，有时省去 $\hbar$，表为 a_0^{-1}。氢原子基态电子运动速度是动量/电子质量 $= (\hbar/a_0)/m = \alpha c$，取 αc 为原子速度单位。原子速度单位不是光速 c，而是 αc，在原子单位下 $\alpha c = 1$，光速 c 为 137。注意这与粒子物理中自然单位取 $c = 1$ 不同。氢原子基态电子的电离能量为 $mc^2\alpha^2/2$，在原子单位中，并不是取为 1 单位，而是取 $mc^2\alpha^2 = 1$ 为原子能量单位，它是氢原子电离能量的两倍。$a_0/\alpha c$ 是时间量纲，在原子单位中取为 1，是原子时间单位。由此可见：

$$
\begin{aligned}
&1\ \text{原子质量单位} &&\equiv m &&= 5.11\cdot 10^5\,\mathrm{eV/c^2}\\
&1\ \text{原子电荷单位} &&\equiv e &&= 1.6\cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}\\
&1\ \text{原子角动量单位} &&\equiv \hbar &&= 6.58\cdot 10^{-16}\,\mathrm{eV\cdot s}\\
&1\ \text{原子长度单位} &&\equiv a_0 = \hbar/m\alpha c &&= 0.53\cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}\\
&1\ \text{原子动量单位} &&\equiv \hbar/a_0 = m\alpha c &&= 1.25\cdot 10^{-5}\,\mathrm{eV\cdot m^{-1}\cdot s}\\
&1\ \text{原子速度单位} &&\equiv \alpha c &&= 2.19\cdot 10^{6}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}\\
&1\ \text{原子能量单位} &&\equiv mc^2\alpha^2 &&= 27.2\,\mathrm{eV}\\
&1\ \text{原子时间单位} &&\equiv a_0/\alpha c &&= 2.42\cdot 10^{-17}\,\mathrm{s}
\end{aligned}
\tag{2.1.1}
$$

玻尔磁矩 $\mu_B = e\hbar/2mc = \alpha/2$ a.u.。微分截面 $d\sigma/d\Omega$ 的原子单位是 a_0^2/sr，积分截面的原子单位是 a_0^2。

由此可见，用原子单位表示的电子静止质量 = 1，质子的静止质量为 1836，电子、质子的电荷大小为 1，光速为 $\alpha^{-1} = 137$，氢原子的第一玻尔轨道半径为 1，电离能为 1/2，电子在氢原子第一玻尔轨道上运动的速度 = 1，动量 = 1，角动量 = 1，运行一周的时间即周期 = 2π。

1 原子能量单位又称为哈特里(Hartree)，在文献中有时也用里德伯 Ry 作为能量单位，1Ry = 13.6eV。用哈特里作原子能量单位的好处是，虽然看起来在原子单位中氢原子基态能量并不为 1，但在原子单位中牵涉到能量的转换时就可放心地仍用经典公式，如一个能量为 E_0(eV)的电子，在原子单位中，它的能量 $E(\mathrm{a.u.}) = E_0(\mathrm{eV})/27.2$，动量则为 $p = (2mE)^{1/2} = (2E(\mathrm{a.u.}))^{1/2}(\mathrm{a.u.})$。

用原子单位表示的类氢离子能量本征值为

$$E_n = -\frac{\mu c^2\alpha^2 Z^2}{2n^2} \approx -\frac{Z^2}{2n^2}$$

μ 为折合质量，近似为电子质量 m。对氢原子，当 $n = 1$ 时，$E_1^{\mathrm{H}} = -0.5$；$n = 2$ 时，$E_2^{\mathrm{H}} = -0.125$。

二、中心力场近似和电子组态

一个原子的能量状态是由组成原子的各个粒子之间的相互作用力决定的。一般情况下，相互作用是很复杂的。氢原子的这种作用比较简单，是核外一个电子与原子核的库仑中心力场相互作用，在非相对论情况下，通过解薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi \tag{2.1.2}$$

求解。在不考虑相对论效应和电子自旋时，轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 和它在 z 方向分量 l_z 是守恒量，具有本征值 $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 和 $m\hbar$，l 和 m 是角量子数和它的磁量子数。它们的共同本征态为 $\psi_{nlm}=R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$。原子态的能量只与主量子数 n 有关

$$E_n=-\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}=-\frac{\mu c^2\alpha^2}{2n^2} \tag{2.1.3}$$

不同 l 和 m 的能量是简并的。能级按 n 分成一群一群的。如果考虑电子具有自旋量子数为 1/2 的自旋角动量，则电子在原子中运动状态与量子数 n、l、轨道磁量子数 m_l 和自旋磁量子数 m_s 有关。氢原子态由 4 个量子数决定

$$\begin{aligned} n &= 1,2,3,\cdots \\ l &= 0,1,2,\cdots,n-1 \\ m_l &= 0,\pm 1,\pm 2,\cdots,\pm l \\ m_s &= \pm\frac{1}{2} \end{aligned} \tag{2.1.4}$$

以上仅考虑库仑静电作用。如果考虑电子轨道运动与本身自旋运动之间的磁相互作用 $\zeta(r)\hat{\boldsymbol{s}}\cdot\hat{\boldsymbol{l}}$，那么轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{s}$ 已不再是守恒量，但 $\boldsymbol{l}^2$ 仍为守恒量，本征值为 $l(l+1)\hbar^2$。总角动量 $\boldsymbol{j}=\boldsymbol{l}+\boldsymbol{s}$ 和它的 z 分量 j_z 也是守恒量，本征值为 $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ 和 $m_j\hbar$，其中 j 和 m_j 是总角动量量子数和它的磁量子数。电子在原子中运动状态与 n、l、j 和 m_j 有关，但不同 m_j 的能量是简并的，相应的本征函数记为 ψ_{nljm_j}，原子态由 4 个量子数决定

$$\begin{aligned} n &= 1,2,3,\cdots \\ l &= 0,1,2,\cdots,n-1 \\ j &= l\pm\frac{1}{2} \\ m_j &= \pm j,\pm(j-1),\cdots \end{aligned} \tag{2.1.5}$$

现在考虑多电子原子，相互库仑作用除考虑各个电子与原子核的吸引外，还

要考虑每一对电子之间的静电排斥力。整个体系的非相对论哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + \sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{2.1.6}$$

各个电子与原子核的吸引力是库仑中心力，电子之间排斥力一般情况下不是中心力，而且各个电子的运动之间紧密关联，互相影响，无法严格求解，必须用近似方法才能求解多电子原子方程。在处理能级结构这类定态问题时最重要的是微扰论方法，先考虑哈密顿量中最主要的项来解薛定谔方程，得到近似的波函数及相应状态的能量，然后用它们代入计算其他项对能量的微扰修正。

在原子物理中，各种近似方法的基本出发点是中心力场近似，即多电子原子中各个电子都独立地在一个中心力场中运动。

它有两个假设。第一，每一个电子是在核的中心力场和其他电子所产生的一个平均力场中运动。这样多电子问题就简化为单电子问题，每个电子的运动就是独立的了，这就是独立电子近似。可以对每一个电子列一个单电子薛定谔方程，解得一个单电子波函数 φ_i 和能量 ε_i，总能量 E 是各个电子具有的能量 ε_i 之和，总的波函数近似是各个电子波函数的乘积。第二，假设其他电子所产生的这个平均力场也是一个中心力场。

在这两个假设即中心力场近似下，薛定谔方程的求解大为简化，设第 i 个电子受其他电子的作用势场是 $V_i(r_i)$，则这个电子的薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + V_i(r_i)\right]\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \tag{2.1.7}$$

于是可以类似氢原子的求解方法，令

$$\varphi_i = R_{n_i l_i}(r_i)\,Y_{l_i m_i}(\theta_i,\varphi_i) \tag{2.1.8}$$

分离变量得到两方程

$$\begin{gathered}\frac{1}{r_i^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r_i}\left(r_i^2\frac{\mathrm{d}R_i}{\mathrm{d}r_i}\right) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\varepsilon_i + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} - V_i(r_i)\right) - \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2}\right]R_i = 0 \\ \frac{1}{\sin\theta_i}\frac{\partial}{\partial\theta_i}\left(\sin\theta_i\frac{\partial Y_i}{\partial\theta_i}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta_i}\frac{\partial^2 Y_i}{\partial\varphi^2} + l_i(l_i+1)Y_i = 0\end{gathered} \tag{2.1.9}$$

后一方程解为球谐函数 $Y_{l_i m_i}$，与氢原子一样，已有现成结果，对所有原子均适用。前一径向方程解为 $R_{n_i l_i}(r_i)$，由于多了一项作用势 $V_i(r_i)$，它不同于简单的库仑势，$R_{n_i l_i}(r_i)$解与氢原子解不同，因此在中心力场近似下，原子结构的理论计算化为求解单电子的径向波函数和单电子能量。式中 n_i、l_i、m_{l_i} 分别是第 i 个电子的主量

子数、角量子数和磁量子数。如果再考虑电子有自旋量子数 m_{s_i}，一个电子就有 4 个量子数。原子的能量状态由这 4 个量子数 n、l、m_l 和 m_s 决定，在中心力场近似下,能量由主量子数 n 决定,考虑到轨道贯穿效应和极化效应,能量由两个量子数 n 和 l 决定，其中,n 决定了能量的主要部分，l 决定了能量的次要部分。

在中心力场近似下,原子的总能量为

$$E = \sum_i \varepsilon_i \tag{2.1.10}$$

根据泡利不相容原理，一个原子中的各个电子具有的量子数不可能完全相同。对应于确定的 n、l、m_l,只能有两个电子存在,它们具有不同的量子数 m_5,即它们必须有相反的自旋。对应于确定的 n 和 l,由式(2.1.4)可以有 $2(2l+1)$个电子存在,它们具有不同的量子数 m_l 和 m_s,它们有相同的能量。对应于某一个 n，最多只能有 $\sum_l 2(2l+1) = 2n^2$ 个电子存在，在只考虑中心力场的情况下,它们具有的能量相同,形成一个电子壳层，称为主壳层,$n=1,2,3,4,5,\cdots$的主壳层称为 K,L,M,N,O…壳层。在同一主壳层中，相同的 l 电子形成一个支壳层，$l=0,1,2,3,\cdots$的支壳层称为 S,P,D,F,…支壳层。处于这些壳层的电子用 s,p,d,f,…来表示，主量子数放在前面。这样，由中心力场近似和泡利原理可以得到原子中的电子具有壳层结构，它们形成一定的电子组态,这与实验结果大致符合。

一个中性原子有 Z 个电子，所谓电子组态是指一个原子的各个电子所处的 n、l 轨道组合。例如,氦原子的基态的电子组态为 $1s^2$，二个电子均处在 $n=1,l=0$ 的 1s 轨道；氮原子基态的电子组态为 $1s^22s^22p^3$，$n=1$ 的主壳层只能有 $2\cdot1^2=2$ 个电子，被填满了，第三、四个电子只能在 $n=2,l=0$ 的 2s 轨道，这个支壳层也填满了，剩下的 3 个电子都在 2p 轨道上。

应用中心力场近似,核心问题是要找出恰当的中心场势能函数 $V_i(r_i)$和单电子径向波函数 $R_{n_i}(r_i)$。在此基础上,再考虑各种非中心力作用,就可以逐步求出复杂原子能级的细微结构和相应的波函数。这两类问题是原子结构理论计算的基本问题,前一类问题几十年来已经发展了许多种有效的近似计算方法,其中最重要的是考虑到电子的交换反对称性的哈特利-福克(H-F)自洽场法,并在这基础上进行相对论效应和相关能修正。后一类问题下面讨论。

三、静电非中心力作用、*LS* 耦合、谱项和原子态

在上段中心力场近似下,假设(2.1.6)式中最后一项电子与电子的静电排斥作用只是中心力,但在一般情况下,它们不通过原子核,作用力既包含中心力部分,也包含非中心力部分。中心力部分已在上面讨论了,现在讨论这种静电非中心力

作用。量子力学已证明,满支壳层(即闭壳层)的电子分布是球对称的,它们对价电子不产生非中心力场,只对原子核正电荷起电屏蔽作用,使原子能级产生移动,而不会引起原子能级分裂。因此,目前可以不考虑内层满壳层电子的影响,非中心力是价电子之间的相互作用引起的。

实际上价电子除受到静电相互作用外,还会受自旋轨道耦合、核自旋、外加电磁场等的磁相互作用,到目前的讨论中已假设这些相互作用比静电非中心作用小很多而忽略掉。在原子基态情况下这通常成立。

在不考虑电子的自旋轨道耦合磁作用,只考虑静电非中心力作用情况下,每个电子的轨道角动量 $\boldsymbol{l}_i$ 不与自旋角动量 $\boldsymbol{s}_i$ 耦合成 $\boldsymbol{j}_i$,由于每个价电子受到其他电子的非中心力作用,价电子的轨道角动量受到力矩作用,所以单个电子的轨道角动量 $\boldsymbol{l}_i$ 已不再守恒。由于力矩只改变轨道角动量的方向,不改变其大小,因而每个电子的量子数 n 和 l 仍是好量子数。各个价电子的轨道角动量和自旋角动量分别耦合成总轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 和总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{l}_i, \qquad \boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{s}_i \tag{2.1.11}$$

由于整个原子不受外力作用,价电子对之间的斥力两两方向相反,电子系总的力矩为零,因此,原子的总轨道和自旋角动量 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 以及它们的 z 方向分量是守恒的,即 $\boldsymbol{L}^2, L_z, \boldsymbol{S}^2$ 和 S_z 是守恒量,它们的本征值分别为 $L(L+1)\hbar^2, M_L\hbar$, $S(S+1)\hbar^2, M_S\hbar$。也就是说,在只考虑静电非中心力作用情况下,可以用 4 个量子数 L, M_L, S 和 M_S 来表征原子态。

如果再考虑到弱的自旋轨道耦合作用,$\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{S}$ 耦合成总角动量 $\boldsymbol{J}$

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$$

$$J = L+S, L+S-1, \cdots, |L-S|$$

$$M_J = \pm J, \pm(J-1), \cdots \tag{2.1.12}$$

因此,用 4 个量子数 L、S、J、M_J 表征原子态,对应一组 L 和 S,可以有 $2S+1$ 个(当 $L \geqslant S$)或 $2L+1$(当 $L < S$)个 J 值。

由此可见,在不存在外电磁场,仅考虑中心力场和静电非中心力的影响情况下,计算得到的能级是由 v 个价电子形成的电子组态和原子态确定的,即由下列一组量子数决定:$(n_1, l_1), (n_2, l_2), \cdots, (n_v, l_v), L, S, J, M_J$ 在一定的电子组态下,能级按不同的 L 和 S 分裂。为了分析方便,通常把用价电子的总轨道量子数 L 和总自旋量子数 S 来表征的一组性质类似的原子态称为谱项(spectroscopic term 或 term),用符号

$$^{2S+1}L$$

表示。每一个电子组态可以有多个性质不同的谱项。每一个这样的谱项又是一个 LS 耦合下的多重项(multiplet)，多重数是 $2S+1$，即有 $2S+1$(或 $2L+1$)个不同 J 值的原子态或能级。谱项对应的原子态有时也叫多重态。如 H 原子的 ^2S 谱项的多重数是 $2S+1=2$，^2S 是二重态，但因为 $L=0$，$S=1/2$，$L<S$，所以能级分裂为 $2L+1=1$，仅有一个原子态 $^2S_{1/2}$，而二重态 ^2P、^2D、…等的 J 值均有两个。在存在弱的自旋轨道磁作用下，每一个多重谱项要按不同的 J 值分裂为 $2S+1$(或 $2L+1$)个能级。当然，如果有外电磁场作用，还要考虑 M_J 的能级分裂，每一个 J 能级分裂为 $2J+1$ 个，一个谱项总的原子态数为 $(2L+1)(2S+1)$。

因此，在 LS 耦合下，考虑到多重项，常用如下符号表示原子态

$$^{2S+1}L_J$$

如氢原子基态的原子态为 $^2S_{1/2}(S=1/2, L=0, J=1/2)$，He 原子基态为 $^1S_0(S=L=J=0)$。

原子态还可以用宇称量子数 P 表征，反映空间反演 $\boldsymbol{r}\to-\boldsymbol{r}$ 下相对运动波函数的对称性。在中心力场近似下，式(2.1.8)决定的单电子波函数可以进一步写为

$$u_{nlm} = R_{nl}(\boldsymbol{r})P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{2.1.13}$$

在空间反演下，$\theta\to\pi\to\theta$，$\varphi\to\varphi+\pi$，因而 $e^{im(\varphi+\pi)}=(-1)^m e^{im\varphi}$，$P_l^m(-\cos\theta)=(-1)^{l-m}P_l^m(\cos\theta)$，于是宇称算符作用在波函数上有 $Pu_{nlm}=(-1)^l u_{nlm}$，单电子原子态的宇称为

$$P_l = (-1)^l \tag{2.1.14}$$

在独立电子近似和中心力场近似下，多电子原子态的宇称由电子组态的宇称决定，也就是由各个电子的宇称乘积决定，由下式确定

$$P = (-1)^{\sum l_i} \tag{2.1.15}$$

由于满支壳层内电子是偶数，宇称是偶，可以不考虑，式中 l_i 为未满壳层内各电子的轨道角动量。$P=+1$ 是偶宇称，$P=-1$ 为奇宇称，通常在谱项的右上角标‘o’(英文字母 odd 的缩写)表示奇宇称，‘e’(英文字母 even 的缩写)表示偶宇称，偶宇称 e 常常不标。如 H 原子的 ^2S 为偶宇称，$^2P^o$ 即为奇宇称，应标‘o’。He 原子 $^1S_0$ 为偶宇称，$l_1+l_2=0$；而 C 原子基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^2$，它所形成的原子态 ^1S、^1D、^3P 的宇称均为偶，因为 $l_1+l_2=1+1=2$。由此可见，宇称只决定于 $\sum_i l_i$，与 L 无关，同一电子组态形成的各个谱项以及不同的 J 的原子态的宇称均相同。考虑到宇称 P 后，原子态可表示为

$$^{2S+1}L_J^P \tag{2.1.16}$$

前面已指出，谱项决定于确定的电子组态，当给出一定的电子组态时，根据 *LS* 耦合定则和泡利原理可以确定可能具有的多个原子谱项。例如，前述由 n 和 l 值均相同的两个电子组成的 $2p^2$ 等效电子组态，由于泡利原理限制不能有 ^1P、^3S 和 ^3D 谱项，而只能有 ^1S、^1D 和 ^3P 谱项。再如，3p3d 电子组态不受泡利原理限制，而且 $l_1 + l_2 = 1 + 2 = 3$，为奇数，所形成的原子态宇称均为奇，因此可有 $^1P^0$、$^1D^0$、$^1F^0$、$^3P^0$、$^3D^0$、$^3F^0$ 谱项。

分裂能级的高低在 *LS* 耦合下是由洪德定则确定：对一给定的电子组态，能量最低的原子态是泡利原理所允许的最大 S 值所确定的（这将在 §2.3 中给以解释）；相同 S 值的原子态中，L 值最大的态能量最低（这将在 §2.5 中给以解释）；在由等效电子组成的相同 S 和 L 值的原子态中，当占有电子数少于或等于满支壳层电子数一半时，J 值小的原子态能量低，是正常次序；当占有电子数大于一半时，J 值大的态能量低，是倒转次序。

总起来，在实际使用中，在中心力场近似和考虑静电非中心力和弱的自旋轨道耦合的影响情况下，一个原子态或能级的完全表示需用它的价电子组态和谱项来标示，例如，考虑到洪德定则，C 原子基态应为 $2p^{2}\,{}^3P_0$，激发态有 $2p^{2}\,{}^1D_2$、$2p^{2}\,{}^1S_0$ 等。在谱项前加电子组态可以区分具有同样类型和多重性的谱项，并可给出电子组态信息，这样的表示才能给出确定的原子态或能级。一般内壳层的电子组态不给。

四、原子能级表和图

周期表各元素的原子能级结构是非常丰富而复杂的，已经被编辑成册，形成不同种类的书以供参考。在做研究工作时往往要使用，而且经常使用里面的符号和数据。另外，一些原子分子数据有时也会用到。下面简单介绍最常用的几本书。

(1) 原子能级(Atomic Energy Levels)[8]

这本书的数据是由光谱数据分析推出，在美国国家标准局准备，编者 C.E.Moore，1948 年出版，1971 年重印。共三卷，第一本从 H 到 VXⅣ，第二本从 CrⅠ到 NbⅦ，第三本从 MoⅠ到AcⅢ，包括原子和相应离子的各个能级的实验上确定的数据，少量是理论上推得的数据。这儿在元素符号后面的罗马字母Ⅰ表示是中性原子，Ⅱ表示一价电离的离子，Ⅲ表示二价电离的离子，依此类推。现在这些数据已经上网，不断更新，可从网上得到最新的数据。这些数据主要包括 7 方面：

(a) Author，所引数据的作者名字

(b) Configuration，电子组态

(c) Designation，指定的原子态标示

(d) Inner Quantum Number，总角动量量子数 J

(e) Atomic Energy Level，原子能量(波数)

(f) Interval,能级间隔

(g) Observed g-value,观测的 g 值

以上(b)、(c)、(d)、(e) 4 项是必定有的，其他 3 项有的有，有的没有。例如 N Ⅰ 的前几个原子能级如表 2.1.1 所给。

表 2.1.1 NⅠ的前几个原子能级表

Config.	Desig.	J	Level	Interval	Obs. g
$2s^22p^3$	$2p^3\ ^4S^0$	3/2	0		
$2s^22p^3$	$2p^3\ ^2D^0$	5/2	19 223		
		3/2	19 231	-8	
$2s^22p^3$	$2p^3\ ^2P^0$	3/2,1/2	28 840		
$2s^22p^2(^3P)3s$	$3s\ ^4P$	1/2	83 285.5		2.670
		3/2	83 319.3	33.8	1.735
		5/2	83 366.0	46.7	1.603
$2s^22p^2(^3P)3s$	$3s\ ^2P$	1/2	86 131.4		
		3/2	86 223.2	91.8	
$2s2p^4$	$2s2p^4\ ^4P$	5/2	88 109.5		
		3/2	88 153.4	-43.9	
		1/2	88 173.0	-19.6	
$2s^22p^2(^3P)3p$	$3p\ ^2S^0$	1/2	93 582.3		
…	…	…	…	…	
$2s^22p^2(^1D)3s$	$3s'\ ^2D$	5/2	99 665		
		3/2	99 658	-7	

下面详细地对各部分给一个说明：

第一列是电子组态。内壳层电子不写，只写价壳层包括内价壳层电子组态。如 N 原子基态电子组态为 $2s^22p^3$，$1s^2$ 不写。对激发态，可看作附加一个 s,p,d,f,…电子到相应的电离极限谱项而形成，这个极限谱项是电离掉一个电子的原子的谱项，通常写在相应的电子组态后的括号内，像一个芯一样。这个附加的电子就是激发电子。例如 N 原子的极限谱项可以是一个 2p 电子被电离掉而形成的 $2p^2(^3P)$、$2p^2(^1D)$，因此 N 原子的激发态的电子组态可以是 $2s^22p^2(^3P)3s$、$2s^22p^2(^3P)3p$、$2s^22p^2(^1D)3s$、$2s^22p^2(^3P)4s$、…。

第二列是原子态标示。基态的原子态标示比较简单，把起作用的电子组态放在原子谱项前面来标示。例如，N 原子基态电子组态为 $2s^22p^3$，$2s^2$ 形成闭支壳层，仅三个 2p 等效电子起作用，$S=3/2$ 与 1/2，对 $S=3/2$，三个电子有三个量子数全相同(n,l,m_s)。因此 m_l 不能相同，为 -1,0,+1。所以 $M_L=0$，$L=0$，原子态为 $2p^3\ ^4S_{3/2}$ 态。对 S = 1/2，由 § 2.6 的等效电子分析可得谱项为 ^2P、^2D。三个 p 电子的

宇称为奇,由洪德定则,对应的原子态为 $2p^{3\,4}S^0$、$2p^{3\,2}D^0$、$2p^{3\,2}P^0$,标示(能量由低到高)在第二列。相应的 J 量子数应为 3/2; 5/2,3/2; 3/2,1/2,为倒转次序,标示(能量由低到高)在第三列。

至于激发态,可以分三种情况标示,ScⅡ之前的除惰性气体原子外的为一种,惰性原子为第二种,复杂原子(ScⅡ及之后)为第三种。第一种情况是将激发电子写在原子谱项前作前缀,合起来标示。谱项是由激发电子与芯谱项耦合而成,通常芯谱项就不写了。例如,N 原子的 2p 电子激发到 3s 轨道后与 $2s^22p^2(^3P)$极限谱项^3P耦合形成的原子态标示有两种: $3s\,^4P$ 和 $3s\,^2P$,相应的 J 量子数为 1/2、3/2、5/2 和 1/2、3/2。而 $2s^22p^2(^1D)3s$ 电子组态形成的原子态标示为$3s'\,^2D$。这儿'′'是为了在有两个或更多个极限谱项都是偶宇称或都是奇宇称出现时以示区别,而不管极限谱项是什么。例如,在上述 N 原子中,第一次出现的极限谱项是^3P,偶宇称,不同于^3P偶宇称的第二种偶宇称极限谱项是^1D,因此它所形成的原子态^2D前的激发电子 3s 加"′"。由此类推,第三种偶宇称极限谱项出现时,激发电子上加'″'。

至于由内价电子激发形成的原子态标示像价电子激发形成的原子态一样,在原子态谱项前加激发形成的最外面电子组态,如 N 的一个 2s→2p 形成的原子态标示为 $2s2p^{4\,4}P$。

惰性气体是一类特殊原子,最后一个电子形成闭壳层,它们的激发态偏离 *LS* 耦合,而是 $J'l$ 或 jj 耦合,极限谱项的 J 值需要给出,能级成对出现而不是谱项系列,后面专门介绍。

至于更复杂的原子光谱,谱项是如此多,以至于用它们的组态标示它们是不实际的,这时代替谱项前的电子组态,用前缀 a,b,c,d 来标示先后出现的同样类型宇称的低谱项(偶宇称或奇宇称),用 z,y,x 等来标示宇称相反的(奇宇称或偶宇称)低谱项,同样类型宇称的高谱项的前缀从 e,f,g 开始标示。这种标示是从 ScⅡ开始,如 ScⅡ基态电子组态是$(1s^22s^22p^63s^23p^6)3d(^2D)4s$,原子态标示为 a^3D。第一激发态是 $3d(^2D)4s$ 形成的 a^1D。再往上是 $3d^2$形成的 a^3F、b^1D,$4s^2$形成的 a^1S,$3d^2$形成的 a^3P、a^1G,这些电子组态的宇称皆为偶,以及 $3d(^2D)4p$ 形成的 z^1D^0、z^3F^0、z^3D^0、z^3P^0、z^1P^0、z^1F^0,$4s(^2S)4p$ 形成的 y^3P^0、y^1P^0,它们的宇称为奇,以及 $3d(^2D)5s$ 形成的 e^3D,e^1D,…,这是高谱项。

表中第四列给出能级的能量,它们已按原子态的不同总角动量 J 分别给出,一个谱项的各 J 值是按能量由低到高排列的。如果一个谱项的各 J 成分的能量未分解开,则把所有 J 值给出,或给头与尾,如 S 的 $5f\,^5F$ 谱项的 J 标示为 5 到 1。原子能量一列给出的都是实验值(除类氢),括号内值是由等电子系列数据外推值。表中给出值为波数值(cm),换成能量(eV)应乘以 0.000 123 984 24。

能级间隔一列给出前一列二相邻 J 能级的能量之差。如果能级能量增加,J

值也增加，则间隔能量为正，为正常次序；反之为负，为倒转次序，这取决于价电子在支壳层中数目是少于或多于半满，但也有例外。

最后一列的观测 g 值是由加适当强度的磁场产生塞曼效应而得到的，在 *LS* 耦合下与理论计算符合较好。

(2) 原子能级和跃迁图(Atomic Energy-Level and Grotrian Diagrams)[9]

这本书的编者是 S.Bashkin and J.O.Stoner，分两卷，Vol. Ⅰ 是从 HI 到 PXV，1975 出版，Vol. Ⅱ 是从 SI 到 TiXXⅡ，1978 年出版。

全书都是图。分两种：一种是能级图，上下按能量大小排列，左右为多重态(*LS* 耦合)或 $ns, np, nd, \cdots$(jl 耦合)。每一条能级画一道线，左边标能量(cm^{-1})，右边标 $n(J)$值，J 值按能量从低到高的次序排列，如图 2.1.1 中 2(2,1,0)，$J=2$ 的能量最低。同一原子(或离子)往往有好多种能级图，如按二重态，四重态各一张，既给 *LS* 耦合，又给 jl 耦合。另一种是跃迁图(grotrian diagram)，既给出能级线，又给出跃迁线，但能级线只在右边给出电子轨道 nl(或主量子数 n)和 J 量子数，如 4d(3,2,1)，而不在左边给出能量值。跃迁线上给出跃迁能量，其他标示不变。图 2.1.1 中同时也给出跃迁图的标示。

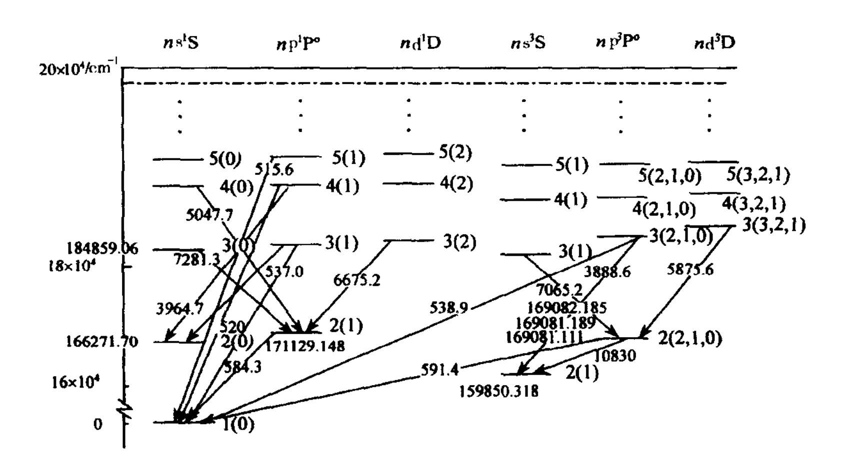


图 2.1.1 HeI 的跃迁图和能级图

对复杂原子光谱项，这本书不像 Moore 书用 a, b, c, z, y, x 前缀表示。这是因为这种方法有缺点：一个谱项前的字母先后出现有混乱，如 ScⅡ 的 e^4G 项在很后面，之前没有更低的 ^4G；且前缀和芯之间的连系不明显。这本书用 * 标记芯谱项，如 ScⅠ 最低激发态的 ^{4}F 项的标记 3d^2(a^{3}F)4sa^{4}F 改为 2* 4s^{4}F。2* = 3d$^{2\,3}$F，而 0* = 3d(^{2}D)4s^{3}D，是 ScⅡ 的基态谱项。

这本书除了普通单电子跃迁外，还有 He 的双电子跃迁，H 的兰姆精细结构

图，有离子图。各个跃迁与能级图是多重态单独画(单、双、三、四、…)。

(3) 常用放射性核素衰变纲图[10]的附录3(原子壳层的电子结合能)和附录4(特征X射线的能量、强度和荧光产额)，p.400～416。这本书的主编是刘运祚，原子能出版社1982年出版。这本书给出内壳层的能级能量。附录中给出的是表,排出从 $Z=1$ 的氢原子到 $Z=107$ 的原子的 $K, L_{I}, L_{II}, L_{III}, M_{I}-M_{V}, N_{I}-N_{VII}, O_{I}-O_{V}, P_{I}-P_{III}$ 的电子结合能和特征X射线能量。本书附录Ⅲ中给出原子的K、L和M壳层的电子结合能,由这些数值可以得到相应的X射线能量。

(4) CRC化学物理手册(CRC Handbook of Chemistry and Physics)[11]

这本书的主编是 Dowid R. Lide,他是美国国家标准和技术研究所的前所长。书由CRC出版社出版,最新为2003～2004年的第84版。有关的内容有:标准原子量(p1－12～14),原子质量和丰度(p1－15～18),中性原子在基态的电子组态(p1－19～20),能量单位转换因子(p1－47),原子和原子离子的电离势(p10－178～180),气相分子的电离能(p10－181～198),X射线原子能级(p10－199～202),元素的电子束缚能(p10－203～208),X射线的自然宽度(p10－209),光子减弱系数(p10－210～214),元素的线谱(p10－1～87),美国国家标准和技术研究所的原子跃迁概率表(p10－88～146),气相分子的键长和键角(p9－17～43),等。本书附录Ⅳ中给出原子和离子的电离能,附录Ⅴ中给出某些分子和自由基的第一电离能。

(5) 从氢到氪的200nm以下的离子光谱波长被R.L.Kelly编辑在如下表中:NRL Report，1973,7599;ORNL-5922,1982[12]。

§2.2 氢、碱金属ⅠA族和ⅠB、ⅢA族原子

一、氢原子能级精细结构

在原子物理中讨论氢原子和类氢离子的量子力学解时，用的是非相对论薛定谔方程

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r})\right)\psi=E\psi \tag{2.2.1}$$

在库仑中心力作用下,$V(\boldsymbol{r})=-Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r$,解得

$$E_n=-\frac{Z^2mc^2\alpha^2}{2n^2} \tag{2.2.2}$$

这部分静电作用构成了氢原子内部能量的主要部分。除此之外,还必须考虑其他一些作用,它们相对库仑中心静电作用是很小的，是精细作用或超精细作用。下面讨论由于电子轨道运动与本身自旋运动之间的磁相互作用和相对论效应引起的精细作用。

在相对论情况，薛定谔方程不成立，需要求解狄拉克方程，对于氢原子，考虑电子与原子核的库仑中心力场相互作用，狄拉克方程中的电磁场矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t)=0$，标势 $\varphi(\boldsymbol{r},t)$ 为中心力场，$-e\varphi(\boldsymbol{r},t)=V(r)=-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$，狄拉克方程变为

$$[c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}})+\mu c^2\beta+V(r)]\psi=\hat{H}\psi=E\psi \tag{2.2.3}$$

式中 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 为电子的动量算符，$c\boldsymbol{\alpha}$ 代表电子的速度算符，方括号内即为电子在有心力场中运动的相对论哈密顿算符。电子具有 1/2 自旋是狄拉克方程的必然结果，不需人为地引入。

应用量子力学相对论狄拉克方程可以自动求得上述精细作用，在非相对论近似下，狄拉克方程近似为

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(r)-\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}+\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\hat{\boldsymbol{L}}-\frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\nabla^2V\right]\psi=E\psi \tag{2.2.4}$$

简写为

$$[\hat{H}_0+\hat{H}_m+\hat{H}_{ls}+\hat{H}_V]\psi=E\psi \tag{2.2.5}$$

哈密顿算符包括 4 项，式(2.2.4)中前两项即为非相对论薛定谔方程哈密顿算符 $\hat{H}_0$，它的解即为式(2.2.2)。$\hat{H}_m$ 是相对论质量修正项，$\hat{H}_{ls}$ 是自旋轨道相互作用项，$\hat{H}_V$ 是库仑势能的相对论修正项，叫达尔文项。这三项均很小，可以用微扰方法求得。我们直接用简单方法给出结果。

在大学原子物理中已讨论了，自旋轨道作用是原子中电子的轨道运动产生的磁场对电子自旋磁矩的作用，这是一种磁相互作用。在氢原子情况下，只有一个电子，这是电子轨道运动产生的磁场 $\boldsymbol{B}$ 对电子本身自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_s$ 的作用。这种作用产生的附加能量为

$$H_{ls}=-\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_s\cdot\boldsymbol{B}=-\frac{1}{2}\left(-\frac{e}{m}\boldsymbol{S}\right)\cdot\left(\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}\frac{1}{r^3}\boldsymbol{L}\right)$$

$$=\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 m^2c^2}\frac{Z}{r^3}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L} \tag{2.2.6}$$

其中，1/2 因子是由于坐标系洛伦兹相对变换附加的

$$\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{L}=\frac{1}{2}(J^2-L^2-S^2)$$

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle=\frac{Z^3}{a_0^3n^3l(l+1/2)(l+1)}$$

用微扰论方法求解，体系增加的能量 E_{ls}就是 H_{ls}的平均值。由此得到

$$E_{ls} = \frac{mc^2\alpha^4 Z^4}{2n^3} \cdot \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{2l(l+1/2)(l+1)}, \text{当 } l \neq 0$$
$$= 0, \quad \text{当 } l = 0 \tag{2.2.7}$$

氢原子的 $Z=1, s=1/2$,对确定的 n、l 值,$j = l \pm 1/2$,所以 E_{ls}有两个值,j 小的能级降低,j 大的能级升高。对确定的 n 值,能量与 l 和 j 均有关。

电子在原子内的运动具有相当的速度，由于相对论效应，电子质量随速度变化而变化，因而会附加一定能量 E_m。现在来求这个相对论效应附加的能量。在相对论下，电子的动能为

$$T = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2} - mc^2 = mc^2\left(\frac{p^2}{m^2c^2} + 1\right)^{1/2} - mc^2$$
$$= T_0 - \frac{1}{8}\frac{p^4}{m^3c^2} + \cdots$$

$T_0 = p^2/2m$ 为非相对论动能。因此,这两项即为式(2.2.4)中第 1,3 项,一级近似下,由于相对论效应附加的能量为

$$H_m = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{T_0^2}{2mc^2} = -\frac{1}{2mc^2}(E_n - V(r))^2$$
$$= -\frac{1}{2mc^2}\left(E_n^2 + \frac{2Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}E_n + \frac{Z^2e^4}{(4\pi\varepsilon_0 r)^2}\right) \tag{2.2.8}$$

要得到微扰能量需对 r 求平均,代入 E_n,$\langle r^{-1}\rangle = Z/a_0n^2$,$\langle r^{-2}\rangle = Z^2/(a_0^2n^3(l+1/2))$,$e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0 = mc^2\alpha^2$,得到

$$E_m = -\frac{Z^4mc^2\alpha^4}{2n^3}\left(\frac{1}{l+1/2} - \frac{3}{4n}\right) \tag{2.2.9}$$

这部分能量与自旋轨道耦合能量同数量级，使能级向下移动，只与 n 和 l 有关，与 j 无关，n、l 越小，下降越厉害。

由于$\nabla^2 V = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)$在 $r \neq 0$ 时为 0,在 $r=0$ 时是一个 δ 函数,计算可得相对论势能修正项为

$$E_V = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}|\psi(0)|^2 \tag{2.2.10}$$

式中 $\psi(0)$是波函数在 $r=0$ 处的值,氢原子的波函数只有 $l=0$ 时在 $r=0$ 处才不

为零,有

$$|\psi_{n00}(0)|^2 = |Y_{0,0}R_{n0}(0)|^2 = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Zmc\alpha}{n\hbar}\right)^3 \tag{2.2.11}$$

因此有

$$E_V = \frac{Z^4 mc^2 \alpha^4}{2n^3}, \quad 当\ l = 0$$
$$= 0, \quad 当\ l \neq 0 \tag{2.2.12}$$

把几部分能量相加,发现不论是 $l=0$、$j=1/2$ 还是 $l\neq 0$、$j=l+1/2$与 $j=l-1/2$这三种情况下,均得到氢原子总能量的统一表示式

$$E = E_0 + E_{ls} + E_m + E_V$$
$$= -\frac{Z^2 mc^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{Z^4 mc^2\alpha^4}{2n^3}\left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n}\right) \tag{2.2.13}$$

这里 m 为折合质量,$m = m_e M/(m_e + M)$,m_e是电子质量,M 是原子核质量。

由此可见,自旋轨道耦合使原子能级与 n、l、j 有关;相对论质量修正效应使原子能级与 n、l 有关;总的相对论效应综合作用结果,使氢原子能级仅与主量子数 n 和总角动量量子数j 有关,而与 l 无关,造成部分退简并。由于 $\alpha \ll 1$,各个修正(乘以 α^2)是较小的,形成氢原子能级的精细结构。由上面公式计算,可以得到各部分对 $n=3,2$ 和 1 能级的影响如表 2.2.1 所示(-号下降,+号上升)。例如:对于 $n=2$ 的能级,2P 和 2S 的相对论质量修正分别为 -2.64 和 -14.72×10^{-5} eV;相对论势能项修正分别为 0 和 $+9.05\times10^{-5}$eV;自旋轨道耦合修正分别为 $+1.51(j=3/2)$,$-3.02(j=1/2)$和 0×10^{-5}eV;联合作用的结果使 $j=3/2$ 和 1/2 的能级分别下降 1.13×10^{-5}eV 和 5.66×10^{-5}eV。图 2.2.1 给出氢原子 $n=3$ 能级分裂情况。

表 2.2.1　氢原子 $n=3,2$ 和 1 能级的各部分精细结构修正

	1S	2S	2P	3S	3P	3D
$E_m(\times10^{-5}\text{eV})$	-90.6	-14.72	-2.64	-4.70	-1.12	-0.403
$E_V(\times10^{-5}\text{eV})$	$+72.5$	$+9.05$	0	$+2.68$	0	0
$E_{ls}(\times10^{-5}\text{eV})$	0	0	$+1.51(j=3/2)$ $-3.02(j=1/2)$	0	$+0.447(j=3/2)$ $-0.895(j=1/2)$	$+0.179(j=5/2)$ $-0.267(j=3/2)$
$\sum E(\times10^{-5}\text{eV})$	-18.1	$-1.13(j=3/2)$, $-5.66(j=1/2)$		$-0.224(j=5/2)$, $-0.671(j=3/2)$, $-2.02(j=1/2)$		

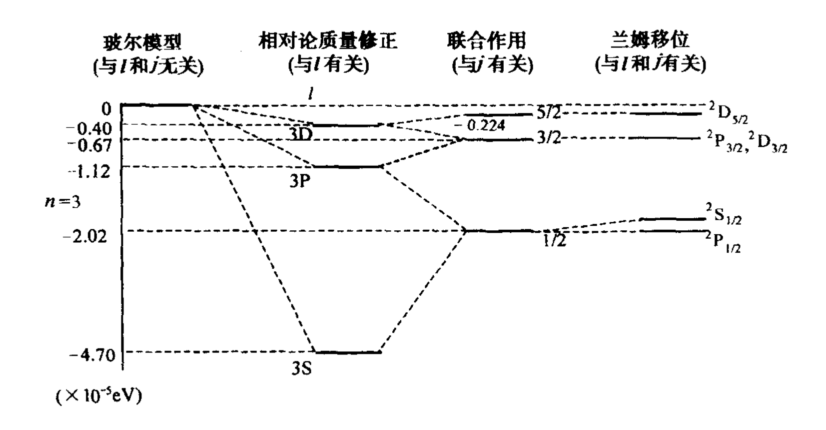


图 2.2.1 氢原子 $n=3$ 能级分裂情况

氢原子能级的精细结构如图 2.2.2 所示。同一 n 的$^2P_{1/2}$与$^2P_{3/2}$,$^2D_{3/2}$与$^2D_{5/2}$分开,$^2S_{1/2}$与$^2P_{1/2}$,$^2P_{3/2}$与$^2D_{3/2}$简并,如图上粗实线所示。图上 S 能级上面的点线能级是由于下面讨论的兰姆移位造成的 S 能级上移位置,1S 能级还给出两根由粗实线表示的超精细结构分裂($F=0$ 和 1)。

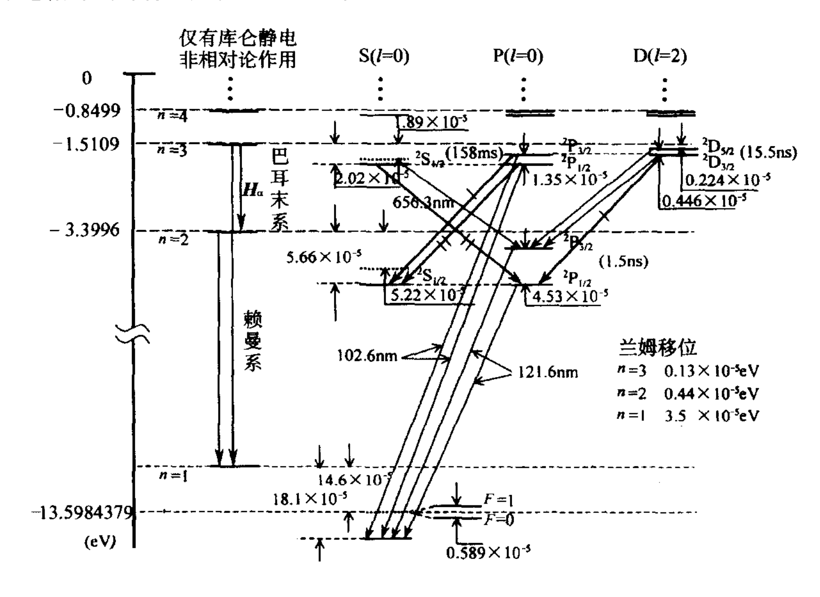


图 2.2.2 氢原子能级的精细结构

下面根据能级的精细结构来讨论光谱的精细结构。跃迁服从选择定则 $\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$。P 能级由于成为双层结构，因此各个 P 能级跃迁到 $n = 1$ 的 1S 能级产生的莱曼系的精细结构是每条线具有双线结构。例如，第一条莱曼系为 10.2eV($\lambda = 121.6$nm)，分裂的两线差 4.53×10^{-5}eV。$n = 1$ 基态能级移动不影响分裂的双线差。

巴耳末系是较高能级跃迁到 $n = 2$ 能级产生的。图上给出第一条巴耳末线 H_α($\lambda = 656.3$nm, $h\nu = 1.89$eV)分裂情况。它已经分裂为 7 条，其中 $3\,^2D_{3/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$ 和 $3\,^2P_{3/2} \rightarrow 2\,^2S_{1/2}$ 以及 $3\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$ 和 $3\,^2P_{1/2} \rightarrow 2\,^2S_{1/2}$ 是简并的，实际上分裂成 5 条。以能量最小的 $3\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$ 谱线能量为 0 计算，它们之间能量差为 0($3\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$)、$1.35 \times 10^{-5}$eV($3\,^2D_{3/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$)、$1.80 \times 10^{-5}$eV($3\,^2D_{5/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$)、$4.53 \times 10^{-5}$eV($3\,^2P_{1/2} \rightarrow 2\,^2S_{1/2}$, $3\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$)和 5.88×10^{-5}eV($3\,^2P_{3/2} \rightarrow 2\,^2S_{1/2}$, $3\,^2D_{3/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$)。

二、兰姆移位[20]

由于能量差很小，在最初的氢原子的第一条巴耳末系的精细测量中只能分辨出两个峰，如图 2.2.3 上图所示，它们是跃迁到 $2\,^2P_{3/2}$ 和跃迁到 $2\,^2S_{1/2}$ 与 $2\,^2P_{1/2}$ 的线的平均。从这 5 条线来看，$3\,^2D_{5/2} \rightarrow 2\,^2P_{3/2}$ 跃迁比其他两条跃迁到 $2\,^2P_{3/2}$ 的线的权重大（J 值大，多重数大），$3\,^2S_{1/2}$ 最小。同样 $3\,^2P_{3/2}$ 与 $3\,^2D_{3/2}$ 分别跃迁到 $2\,^2S_{1/2}$ 和 $2\,^2P_{1/2}$ 的权重比 $3\,^2P_{1/2}$ 与 $3\,^2S_{1/2}$ 跃迁下去的权重大。按上面给的计算值，两峰平均能量差大约为 $(4.53 - 0.45) \times 10^{-5}$eV $= 4.08 \times 10^{-5}$eV，波数差约为 0.329cm^{-1}。在 1933 ~ 1934 年间最初的三个实验小组宣布的结果均比理论值小，其中一个组是我国物理学家谢玉铭参加做的，大约小 0.010，后来一个组又否定了自己的结果。这是由于光谱学实验在如此高的精度上所存在的困难。因此这种差别并未引起人们更广泛的注意，只是促使少数人去设计更新的实验。

1947 年兰姆(W.E.Lamb)和李瑟福(Retherford)用原子分子束磁共振学方法代替光谱学方法使测量的精度大大提高，并因此得到了一些与理论预期不符的结果。图 2.2.3 下图是一张分辨率较好的结果。

他们的实验装置如图 2.2.4 所示：F 为原子束炉，氢分子在 2500K 下离解。灯丝 B 产生电子，电子被加速到能量略大于 10.2eV，与出射的氢原子束碰撞使其激发到 $n = 2$ 的 $2\,^2S_{1/2}$ 或 $2\,^2P$ 态，$2\,^2P$ 态氢原子会很快自发跃迁回到基态 $1\,^2S_{1/2}$，但 $2\,^2S_{1/2}$ 态原子由于禁戒跃迁而是亚稳原子。飞行一段时间后只剩下激发态 $2\,^2S_{1/2}$ 和基态 $1\,^2S_{1/2}$ 氢原子。使这原子束去撞击钨板 P，由于钨的脱出功小于 10.2eV，亚稳态氢原子会打出电子到达另一金属板 A，基态氢原子则不能打出电子，因此通过后接电子学线路可以测出这一电子流大小，从而知道亚稳态原子数。

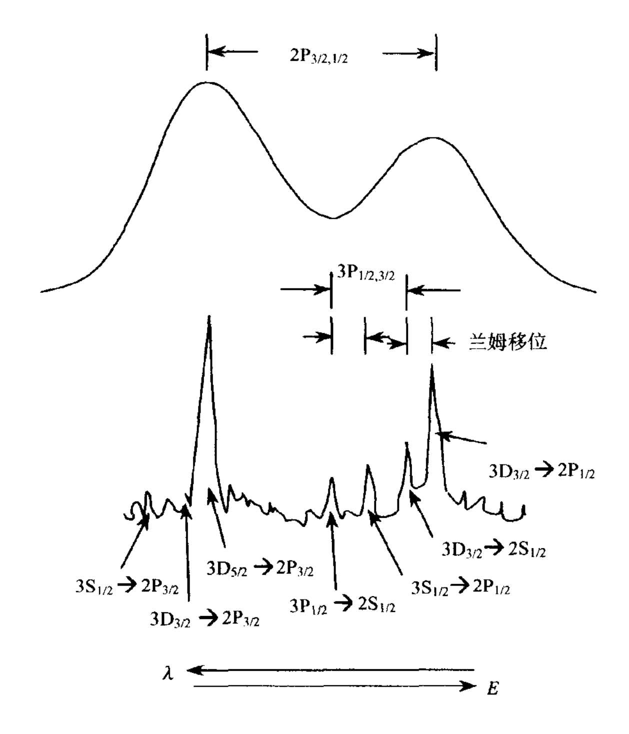


图 2.2.3 氢的精细光谱和兰姆移位

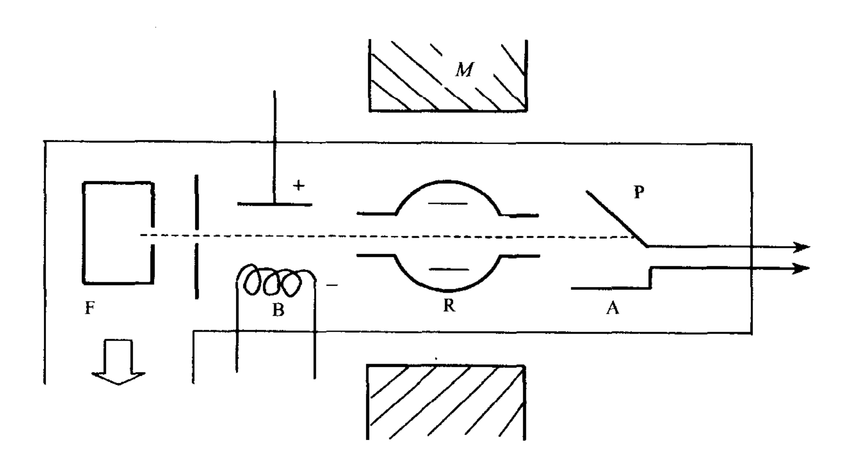


图 2.2.4 测量兰姆移位装置

如果在原子束路径 R 处发出一射频波，当其频率满足 $h\nu$ 等于 2S 和 2P 能级的能量差时，亚稳原子会被激发到 2P 态，然后自发跃迁回到基态，从而减少到 P 板的亚稳原子数。实验上并不是调节电磁波的频率，这比较难做到，而是固定频率在几个不同数值上，加一磁场 M，调节磁场大小 B，通过塞曼效应分裂从而观测电流的突然下降到最小值，然后由各个频率与磁场强度的关系外推到磁场强度等于零的频率，从而得到符合能级差要求的频率。

实验表明，使原子从 $2S_{1/2}$ 跃迁到 $2P_{3/2}$ 的频率不是理论要求的 10950MHz(即波数 $0.365cm^{-1}$，能量 $4.53\times10^{-5}eV$)，而是少了 1000MHz，以后更精确的直接实验又测到使原子从 $2S_{1/2}$ 跃迁到 $2P_{1/2}$ 的频率是 1058MHz，即 $0.0353cm^{-1}(0.438\times10^{-5}eV)$，而不是理论要求的 0(简并态)，证明了 $2\,^2S_{1/2}$ 能级升高。这个 $2\,^2S_{1/2}$ 能级比 $2\,^2P_{1/2}$ 能级的升高值称为兰姆移位[18]。这很清楚地显示在图 2.2.3 下图的谱分裂上。

$2\,^2S_{1/2}$ 能级升高的波数是 $0.035cm^{-1}$，比精细结构分裂 $0.365cm^{-1}$ 小一个数量级。实验表明 $l\neq0$ 或 $j\neq1/2$ 的能级即非 $2\,^2S_{1/2}$ 能级的兰姆移位很小，可以忽略。

以后他们又测到 $3\,^2S_{1/2}$ 比 $3\,^2P_{1/2}$ 能级高 $0.010cm^{-1}(0.13\times10^{-5}eV)$，而 $1\,^2S_{1/2}$ 能级由于兰姆移位上升了 $3.5\times10^{-5}eV$，比 $2\,^2S_{1/2}$ 上升大一个量级。

兰姆移位实验事实是前面所讨论的量子力学理论不能解释的。这一实验事实以及电子 g 因子不等于 2 即存在反常磁矩(1948 年库什作)促使薛温格、朝永振-郎和费因曼提出了消除量子电动力学发散困难的方法。在量子电动力学中，考虑到真空并非几何上的虚无，而是存在着物理内容，即虚粒子(这儿是虚光子)，原子中的电子不断发射和再吸收虚光子，因而产生电磁场，造成“零场强”的涨落，场强涨落的平均值虽然为零，但它的平方平均值不为零。这种场强涨落作用于原子中的电子上，使电子的势能也即原子的能级产生的微小变化就是兰姆移位。兰姆移位对 $|\psi(0)|^2$ 不为 0 的态即 $^2S_{1/2}$ 最显著。由此思想导出的兰姆移位公式为

$$E_{\Lambda}=\begin{cases}\dfrac{Z^4mc^2\alpha^4}{2n^3}\times0.0485, & l=0\\ \approx0, & l\neq0\end{cases}\tag{2.2.14}$$

由于实验的重要意义，兰姆和库什一起获得 1955 年诺贝尔物理学奖。薛温格三人也因发展了量子电动力学而获得 1965 年诺贝尔物理学奖。

由于量子电动力学(QED)在基本理论上的重要性，人们始终都在问：它在什么范围内是正确的？它的精度有多大？因此电子反常磁矩实验和兰姆移位实验自 1947 年以来一直不断地在进行着。目前氢原子的兰姆移位测量精度已达到百万分之 9。此外，不但测量了氢原子，而且高 Z 类氢离子的兰姆移位也被作了，例如，1976 年已测到 Ar^{17+}，而 2000 年测了 U^{91+} 兰姆移位[18]，主要为了研究在强库仑场

作用和高相对论系统下QED是否仍成立？有什么新现象？实验是在德国GSI重离子加速器贮存环中用测量裸铀离子与气体靶碰撞俘获一个电子形成的类氢铀产生的莱曼 α_1 线完成的，由于应用了电子冷却减速技术，碰撞多普勒增宽减少了，使得到的类氢铀基态1S兰姆移位是468±13eV，给出了最精密的QED检验，表明QED仍成立。

在ATOMIC ENERGY LEVELS一书上氢原子的能级是计算给出的，用 $R_H = 109\,677.581\text{cm}^{-1}$ 和 $\alpha^2 = 5.325\,6\cdot10^{-5}$，并考虑S能级的兰姆移位和狄拉克精细结构公式，总能量公式为

$$E_H = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{mc^2\alpha^4}{2n^3}\left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} - \Lambda_{nlZA}\right] \tag{2.2.15}$$

Λ_{nlZA} 仅在 $l=0$ 时不为0，表的计算中用 $\Lambda_{nlZA} = 0.048\,5$（$n=2$ 的值），且设不随 n 和 A 变。实际上，Λ 随 n 和 Z 缓慢的变化，不随 A 变。如此得到的氢原子的电离能为13.598 437 9eV。

对于类氢离子，用里德伯常数表示的总能量公式为

$$E = -\frac{R_A hcZ^2}{n^2} - \frac{R_A hc\alpha^2 Z^4}{n^3}\left[\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} - \Lambda_{nlZA}\right] \tag{2.2.16}$$

实际上最后还要考虑一项核磁矩造成的超精细结构劈裂，在原子钟一节已讲过，氢原子基态 $1\,^2S_{1/2}$ 能级分裂能量的位移由公式(1.5.3)和(1.5.4)确定，上能级 $F=1$ 往上移动 $\Delta E_{F=1} = a/4 = 0.147\times10^{-5}$ eV，下能级 $F=0$ 往下移动 $\Delta E_{F=0} = 3a/4 = 0.442\times10^{-5}$ eV，上下能级差是 0.589×10^{-5} eV，如图2.2.2所示。在图2.2.1中给出了考虑兰姆移位后的氢原子 $n=3$ 能级的进一步分裂情况。

三、氢原子波函数和电子的概率密度分布

在量子力学中电子轨道用波函数描述，氢原子和类氢离子的波函数为[1~3]

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{2.2.17}$$

$R_{nl}(r)$ 是径向波函数，与主量子数 n 和角量子数 l 有关，与磁量子数 m 无关。$n\leqslant3$ 的表达式为

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$$

$$R_{30}(r) = 2\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{2}{3}\frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{1}{6}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$$

$$R_{32}(r) = \frac{54\sqrt{2}}{\sqrt{5}}\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \tag{2.2.18}$$

式(2.2.17)中 $Y_{lm}(\theta,\phi)=\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$是角向波函数，为球谐函数，描述波函数的角度部分，只与 l 和 m 有关，与 n 无关。$\Phi_m(\phi)$可能为复数，$l=0,1$ 和 2 的表达式为

$$\begin{aligned}
Y_{00}(\theta,\phi) &= \sqrt{1/4\pi} \\
Y_{10}(\theta,\phi) &= \sqrt{3/4\pi}\cos\theta \\
Y_{1\pm1}(\theta,\phi) &= \sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{\pm i\phi} \\
Y_{20}(\theta,\phi) &= \sqrt{5/16\pi}(3\cos^2\theta - 1) \\
Y_{2\pm1}(\theta,\phi) &= \mp\sqrt{15/8\pi}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi} \\
Y_{2\pm2}(\theta,\phi) &= \sqrt{15/32\pi}\sin^2\theta e^{\pm 2i\phi}
\end{aligned} \tag{2.2.19}$$

对于有确定量子数 n，l 和 m 的氢原子态，只要选取式(2.2.18)中相应的 $R_{nl}(r)$和式(2.2.19)中相应的 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$，将它们相乘就得到氢原子的总波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)$，我们不再给出具体表达式。可以看到，上述波函数的表达式中凡是量子数 $m\neq0$ 的都包含复数，一般说来，这种形式的波函数是空间位置的复函数。在物理研究中通常使用这种波函数，它特别在研究电子受外电、磁场作用时显得重要，这时能级会按 m 分裂。这种复数形式的波函数 $\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)$是能量、角动量平方和角动量在 z 方向分量算符 $\hat{H}$、$\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征函数，可清楚地表明能级在外磁场中的分裂与磁量子数 m 有关。

但复数形式的波函数很难在实三维空间中给出图像，此外它们的空间分布取向不明确，这在后面要给出。化学家研究的是原子如何结合成分子，关心波函数的取向问题。通常选择由上述角向波函数线性叠加而成的另外一组状态波函数，这些新态是实函数，能在三维空间中给出图像。例如，利用数学关系 $e^{+i\phi}+e^{-i\phi}=2\cos\phi$，$e^{+i\phi}-e^{-i\phi}=2\sin\phi$，可将波函数 p_+ 即 Y_{1+1}和 p_- 即 Y_{1-1}线性叠加为

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1+1} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{x}{r}$$

$$p_y = \frac{-i}{\sqrt{2}}(Y_{1+1} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{y}{r} \tag{2.2.20}$$

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r}$$

则 p_x,p_y 和 p_z(这儿表示波函数)均为实函数。它们组成了某个 n 能级 $l=1$ 的另一组独立的三个态,与 Y_{1+1}、Y_{1-1} 和 Y_{10} 一样,也是 $\hat{H}$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征函数,只是不再是 $\hat{L}_z$ 的本征函数,而分别是 $\hat{L}_x$、$\hat{L}_y$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征函数,本征值均为零。在不存在外电、磁场情况下,不同 m 的能级是简并的,Y_{l+1} 和 Y_{l-1} 如此线性叠加完全是合理的。由于实数形式的原子波函数分别与 x、y 和 z 成正比,有显著的向外突出,在化学研究中,原子与原子形成分子轨道时通常使用这种实原子波函数来线性叠加,它们对于描述分子结构,特别是化学键的方向性有利。表 2.2.2 列出氢原子 $n=1,2$ 和 3 的实数形式的波函数,它们是将式(2.2.18)中相应的 $R_{nl}(r)$ 和式(2.2.20)中相应的 $p(\theta,\varphi)$ 相乘而得到的,用球坐标和直角坐标两种形式表示。注意,由于 $l=0,1,2$ 对应的是 s,p,d 轨道,表中已将波函数下标中的 l 量子数 0,1,2 改为轨道符号 s,p,d,由于波函数的实数形式的角度部分是直角坐标 x,y,z 的简单函数,在波函数的下标中直接标出 x,y,z 等,这样写以后,可以直观地指明波函数的角度部分的空间取向。在表中 d 轨道波函数也是类似 p 轨道一样的线性叠加成五个实函数,$d_{z^2}=Y_{20}$,$d_{xz}=(Y_{2+1}+Y_{2-1})/\sqrt{2}$,$d_{yz}=-\mathrm{i}(Y_{2+1}-Y_{2-1})/\sqrt{2}$,$d_{x^2-y^2}=(Y_{2+2}+Y_{2-2})/\sqrt{2}$,$d_{xy}=-\mathrm{i}(Y_{2+2}-Y_{2-2})/\sqrt{2}$。

除了波函数有用外,波函数的平方 $|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2$ 也很有用,它描述了电子在原子分子中空间某点(r,θ,φ)附近单位体积内的概率,即概率密度分布。电子的这种概率密度分布常被形象地称作电子云,量子数不同,其概率分布不同,电子云的形状也不同。下面讨论波函数和波函数的平方在空间各点的取值情况,为此先讨论沿径向的分布,再讨论角度分布,最后给出完整图像。

图 2.2.5 给出氢原子内电子的 $n=1,2$ 和 3 的径向波函数 R_{nl} 和 R_{nl}^2、$R_{nl}^2r^2$ 随 r 的变化[3]。其中图(a)是 R_{nl}-r 图,表示电子波函数沿径向的变化,与磁量子数无关,只与 n 和 l 相关。图中 R_{nl} 为零的点为节点,数目为 n-l-1。以节点到原点为半径的球面为节面,R_{nl} 均为零。由图可见,只有 $l=0$ 的 1s、2s 和 3s 波函数在原点不为零。

图 2.2.5(b)是 R_{nl}^2-r 图,表示电子的概率密度沿径向(固定 θ 和 ϕ)的分布,即单位体积内电子出现的概率与 r 的关系,反映电子云沿径向各点的取值情况,有数值为零的节点和极大值分布,从图可以粗略地估计电子云的延伸范围。从图可见,s 电子在原子核附近有较大的概率密度,p 电子和 d 电子在核上的概率密度等于零,l 越小的电子在靠近核处的概率密度越大。这可以说明为什么不同轨道电子对多电子原子的屏蔽效应和量子数亏损的差异。由图还可看出随主量子数 n 增

大,即周期数增加,电子云的分布会远离核,当然,随核电荷数 Z 增大,即同一周期内主族序列的增加,电子云的分布会靠近核。

表 2.2.2　氢原子的 $n=1,2$ 和 3 的实数形式的波函数

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-Zr/a_0}$$

$$\psi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$$

$$\psi_{2p_z}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a_0}\,r\cos\theta=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a_0}\cdot z$$

$$\psi_{2p_x}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a_0}\,r\sin\theta\cos\varphi=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a_0}\cdot x$$

$$\psi_{2p_y}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a_0}\,r\sin\theta\sin\varphi=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}e^{-Zr/2a_0}\cdot y$$

$$\psi_{3s}=\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right)e^{-Zr/3a_0}$$

$$\psi_{3p_z}=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}\,r\cos\theta=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}\cdot z$$

$$\psi_{3p_x}=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}\,r\sin\theta\cos\varphi=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}\cdot x$$

$$\psi_{3p_y}=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}\,r\sin\theta\sin\varphi=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/3a_0}\cdot y$$

$$\psi_{3d_{z^2}}=\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\,r^2(3\cos^2\theta-1)=\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\,r^2(3z^2-r^2)$$

$$\psi_{3d_{xz}}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\,r^2\sin\theta\cos\theta\cos\varphi=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\cdot xz$$

$$\psi_{3d_{yz}}=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\,r^2\sin\theta\cos\theta\sin\varphi=\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\cdot yz$$

$$\psi_{3d_{x^2-y^2}}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\,r^2\sin^2\theta\cos2\varphi=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}(x^2-y^2)$$

$$\psi_{3d_{xy}}=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\,r^2\sin^2\theta\sin2\varphi=\frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}e^{-Zr/3a_0}\cdot 2xy$$

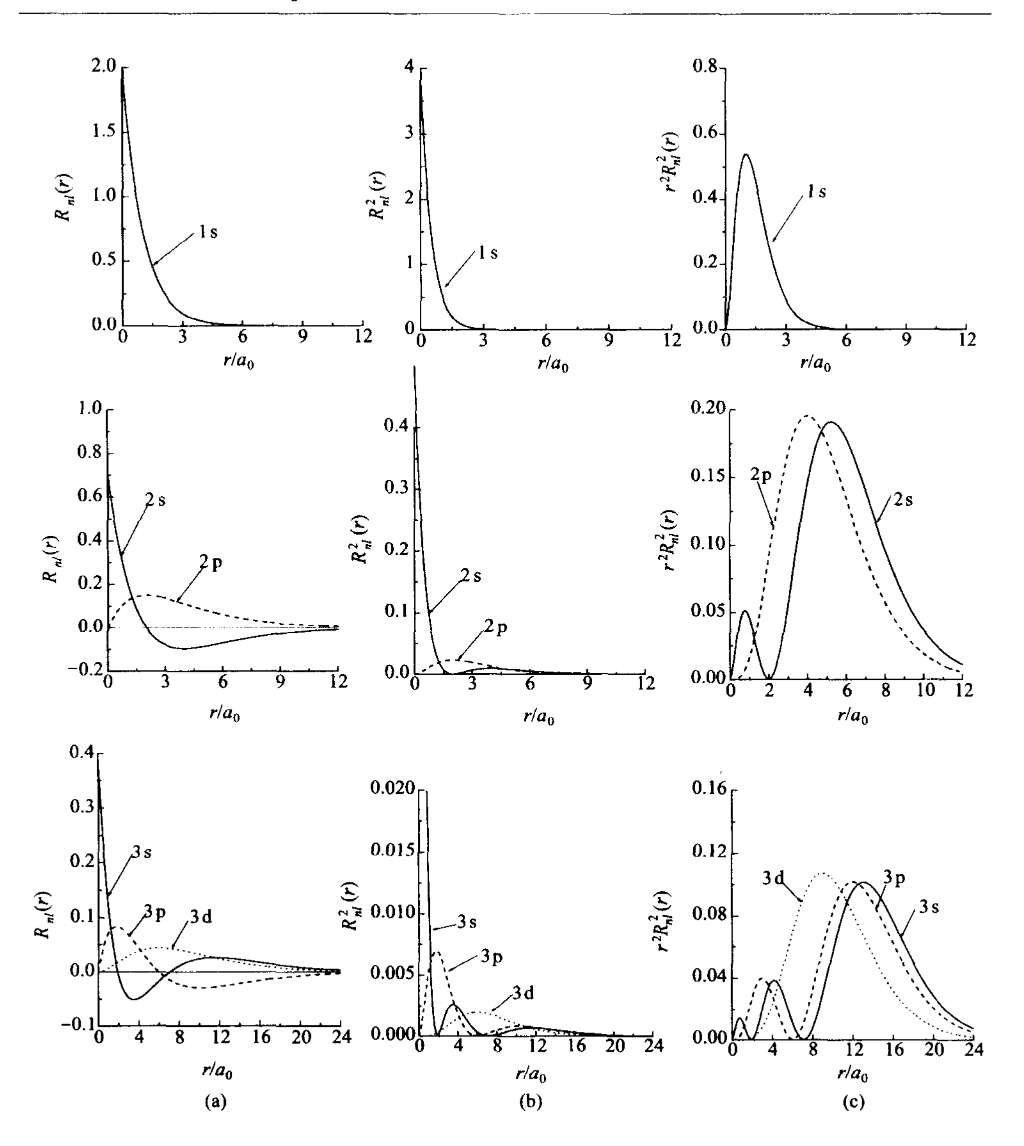


图 2.2.5　氢原子 $n=1,2$ 和 3 电子的径向波函数和概率密度随 r 的变化

由于径向函数的归一化条件为

$$\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 \mathrm{d}r = 1 \tag{2.2.21}$$

沿径向单位长度上电子出现的概率是 $[R_{nl}(r)]^2 r^2$，图 2.2.5 也给出 $R^2_{nl}r^2$-r 关系，如图(c)。从图(c)可见，所有函数 $R^2_{nl}r^2$ 在原点的概率均很小，与图(b)的情况不

同，在那儿 s 电子在核附近有较大的概率密度。这是由于在 r 很小处，径向单位长度所包容的体积比 r 很大处小很多，小 r 处小的概率$[R_{nl}(r)]^2r^2$ 就会反映出空间大的电子概率密度$[R_{nl}(r)]^2$。因此，这个图不反映电子云沿径向各点的取值情况，只有图(b)才正确反映电子云沿径向各点的取值情况。例如，在那些有多个极大值的分布，r 值大的极大值一定小于 r 较小的极大值，如(b)图所示，而不是(c)图。但图(c)在某些情况下如计算势能时也有用，因为总概率要考虑空间体积，虽然在小 r 处 s 电子的概率密度$[R_{nl}(r)]^2$ 很大，但小 r 处沿径向单位长度的体积小，大 r 处则大，因此，沿径向单位长度电子出现的概率在大 r 处就可能比小 r 处大，s 电子在小 r 处出现的概率还是小的。例如，在解释电子的轨道贯穿效应时，图(c)的概率$[R_{nl}(r)]^2r^2$ 分布就更有用了。

下面讨论波函数的角向分布。由于在以核为中心的同一球面上各点的径向函数 $R_{nl}(r)$都相同，所以 $Y_{lm}(\theta,\phi)$也就是同一球面上各点的波函数的相对大小，它给出波函数的角度分布。由于复数形式的波函数不好画，图 2.2.6 是 s,p,d 和 f 电子的 16 个轨道实波函数的二维角度分布图形[20]，图的中心为原子核位置，某个 θ 和 ϕ 角下的极坐标轴与图形交点的弦长不表示电子波函数的径向坐标 r，也不表示电子波函数的径向值，而是表示波函数的实数部分在此方向上的相对大小，图形即表示轨道实波函数随 θ 和 ϕ 的变化关系，这可以由表 2.2.2 中公式得到。从图可见，s 轨道与角度无关，不存在角节面，为各向同性，其他轨道都是各向异性的，波函数随角度变化。例如，对于 p 轨道波函数，在空间的特定轴—极轴上振幅最大，p_z、p_x 和 p_y 的下标即标记了极轴，平面 xy、xz 和 yz 分别是它们的节面—波函数为零。它们的波函数随角度的变化由两个相切球形瓣描述，节面两侧球瓣正负符号交替改变。各个 d 和 f 轨道有更多个极轴、节面和叶瓣。这种图形对研究分子的成键作用和价键的方向性以及几何构型等化学问题能提供直觉的思维根据。

由表 2.2.2 中公式可看出，实电子波函数平方即概率密度的角度分布图形与实电子波函数的角度分布图 2.2.6 有相似之处，它们的节面和极轴相同，然而叶瓣都是正的。对于复数形式的波函数，由于 $|\Phi(\phi)|^2=|e^{im\phi}|^2=1$，可以用图形表示，而且电子的空间概率密度分布都与 ϕ 角无关，相对 z 轴对称，因此，复电子波函数平方的角度分布比实波函数的图形更简单，用平面图表示作为 θ 的函数就行。图 2.2.7 给出如此的 s,p,d 和 f 电子的角度分布[3]，中心仍为原子核位置，竖直线为 z 轴。只要沿 z 轴旋转一周即为它的 θ 和 ϕ 的二维空间概率分布图形。从图也可见，s 轨道与角度无关，为各向同性，其他轨道都是各向异性的，二维空间概率密度分布随角度变化。其中，$l=1$、$m=0$ 的是 $\cos^2\theta$ 关系，因而 $\theta=90°$的概率密度为 0，电子的概率分布集中在 z 轴附近；$l=2$、$m=0$ 的是$(3\cos^2\theta-1)^2$ 关系，因而 $\theta=90°$ 的概率密度不为 0，比 0°的小 4 倍，概率密度为 0 的角度在 $\theta\approx54.7°$处；$|m|=1$ 的

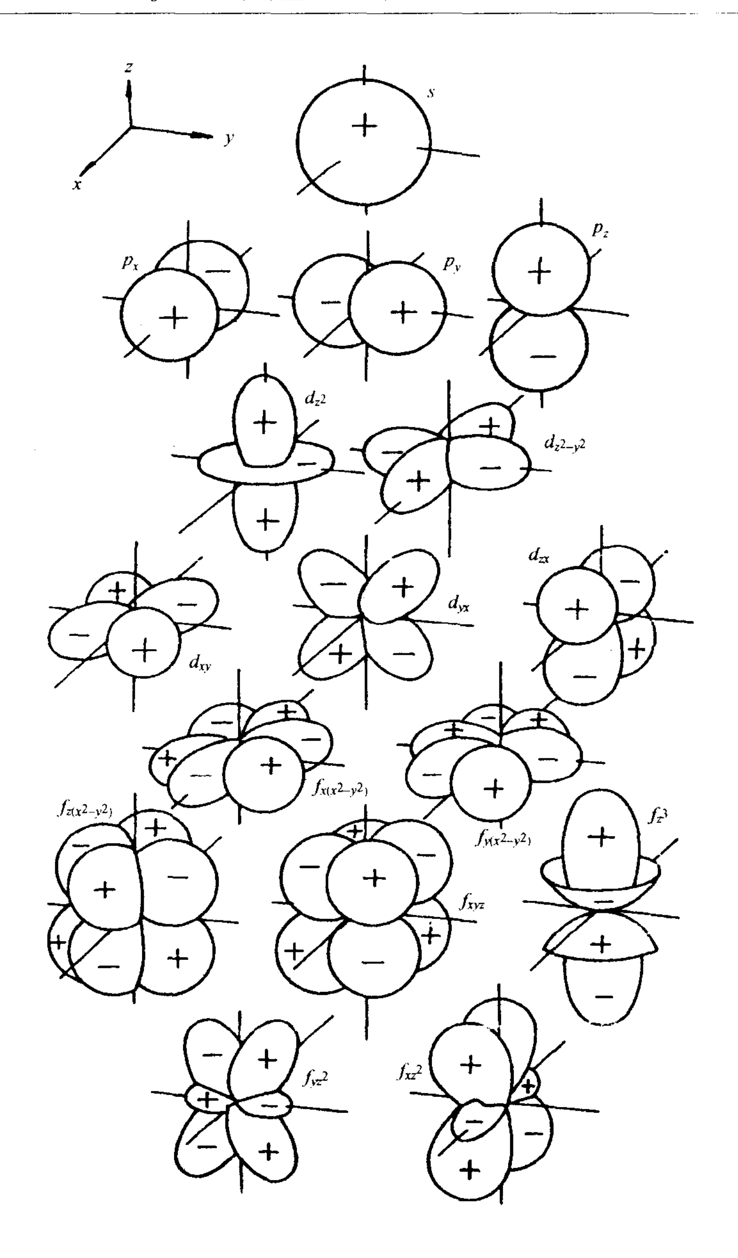


图 2.2.6 s,p,d 和 f 电子的 16 个轨道实波函数的二维角度分布图形

电子概率密度分布集中在 xy 平面附近。与图 2.2.6 的差别是没有明显的突出方向,例如,$|Y_{1\pm1}(\theta,\phi)|^2$ 是绕 z 轴的环形,而 p_x^2 或 p_y^2 则是沿 x 轴或 y 轴的哑铃。另外,对一确定的不为 0 的 l,各 m 态的电子空间概率密度分布不为球对称,但各

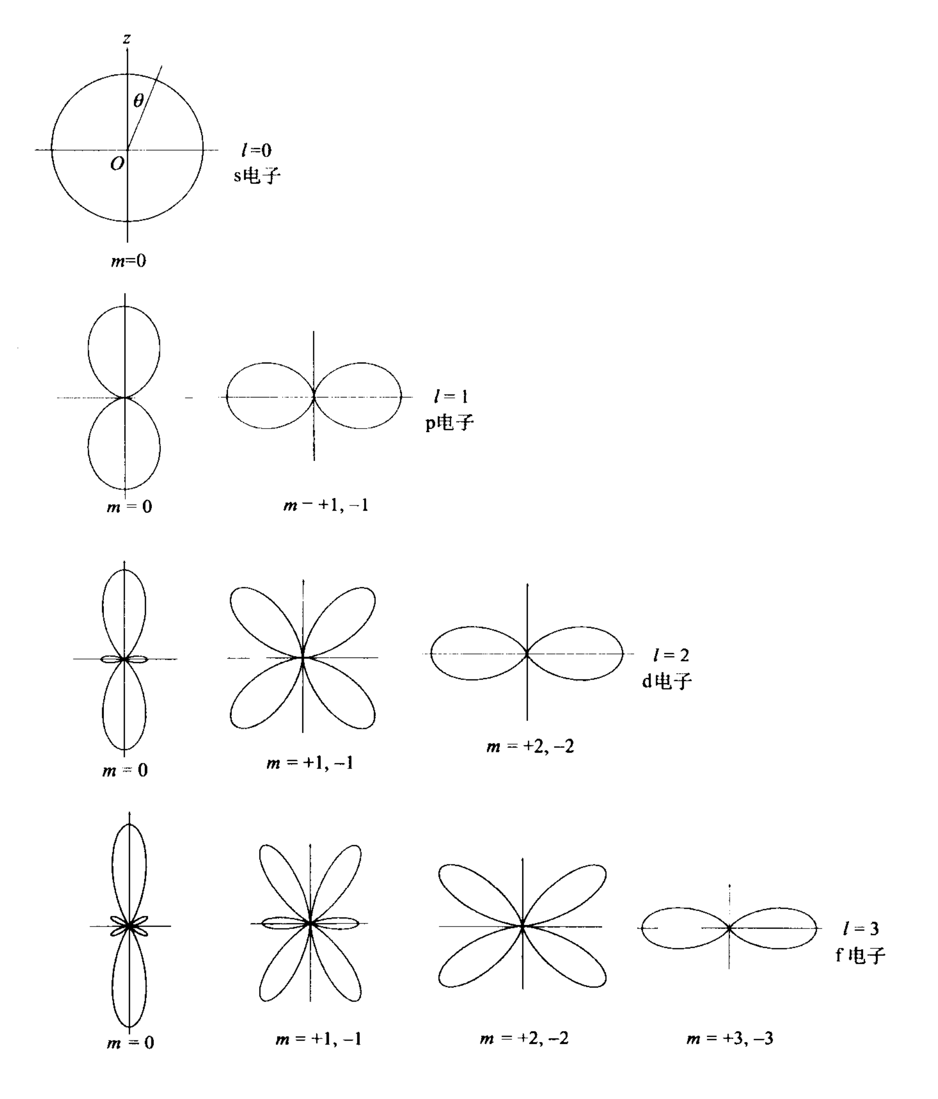


图 2.2.7　s,p,d 和 f 电子的概率密度随 θ 的角度分布

m 态的概率密度之和的分布为球对称的。例如：

$$|Y_{11}(\theta,\phi)|^2+|Y_{10}(\theta,\phi)|^2+|Y_{1-1}(\theta,\phi)|^2$$

$$=\frac{3}{4\pi}\cos^2\theta+\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta+\frac{3}{8\pi}\sin^2\theta=\frac{3}{4\pi}$$

与 θ 和 φ 角无关。这就是后面章节中用到的电子占满壳层后电场为球对称分布

的原因。

以上我们分别讨论了电子在氢原子中的径向分布和角度分布，电子在原子分子中的空间概率密度分布的完整图像必须同时考虑其径向分布和角度分布，即两者乘积，这样的图很难用图形实现。一种常用的方法是画等概率密度线图，也称等高图，选择通过原点的某个平面，如 $z=0$ 的 xy 平面，把一定值的 $|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2$ 点连接起来成为一条等概率密度封闭曲线，一组不同值的曲线就构成等概率密度线图，第六章的图6.4.5和6.4.6就是这类图。实际上这个等概率密度线是三维空间中等概率密度面与那个平面的交线。另一种方法是用点密度图表示[22]，径向函数平方和角向函数平方相乘大或小的地方用点子浓和淡来表示，这才真正反映电子在空间各点的概率密度分布，即电子云。浓的地方表示电子存在的概率大，淡的地方表示电子存在的概率密度小。氢原子的 $n=1,2$ 和3的几个态的点密度图如图2.2.8右列所示，为清楚看出是两者乘积来源，图中左两列分别给出 R_{nl}^2 和 $|Y_{lm}|^2$ 的点密度图。注意，这些图是 z-θ 极坐标空间平面图，中心为原子核位置，竖

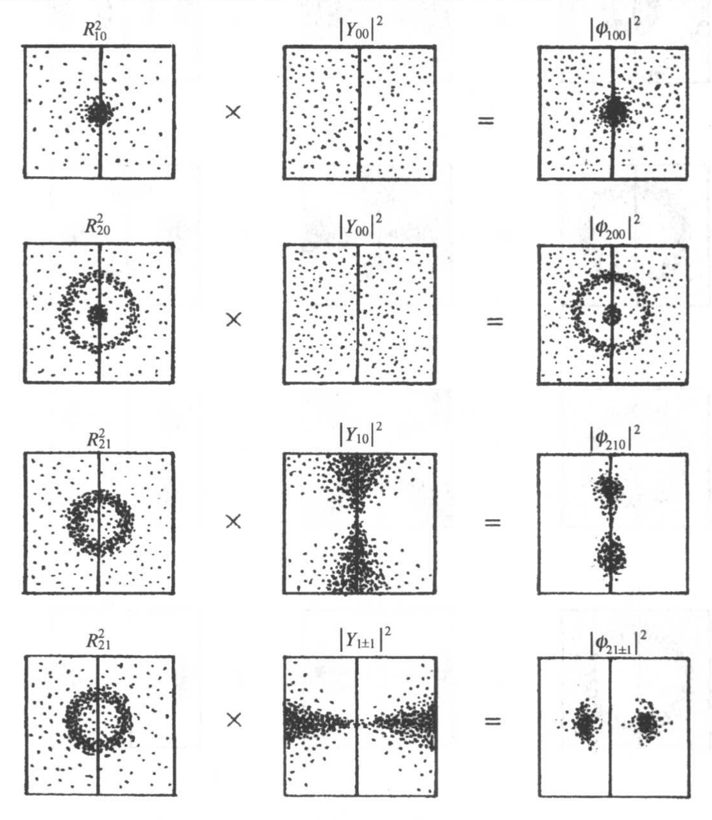


图2.2.8　氢原子的 $n=1,2$ 和3的几个态的电子概率密度分布平面图

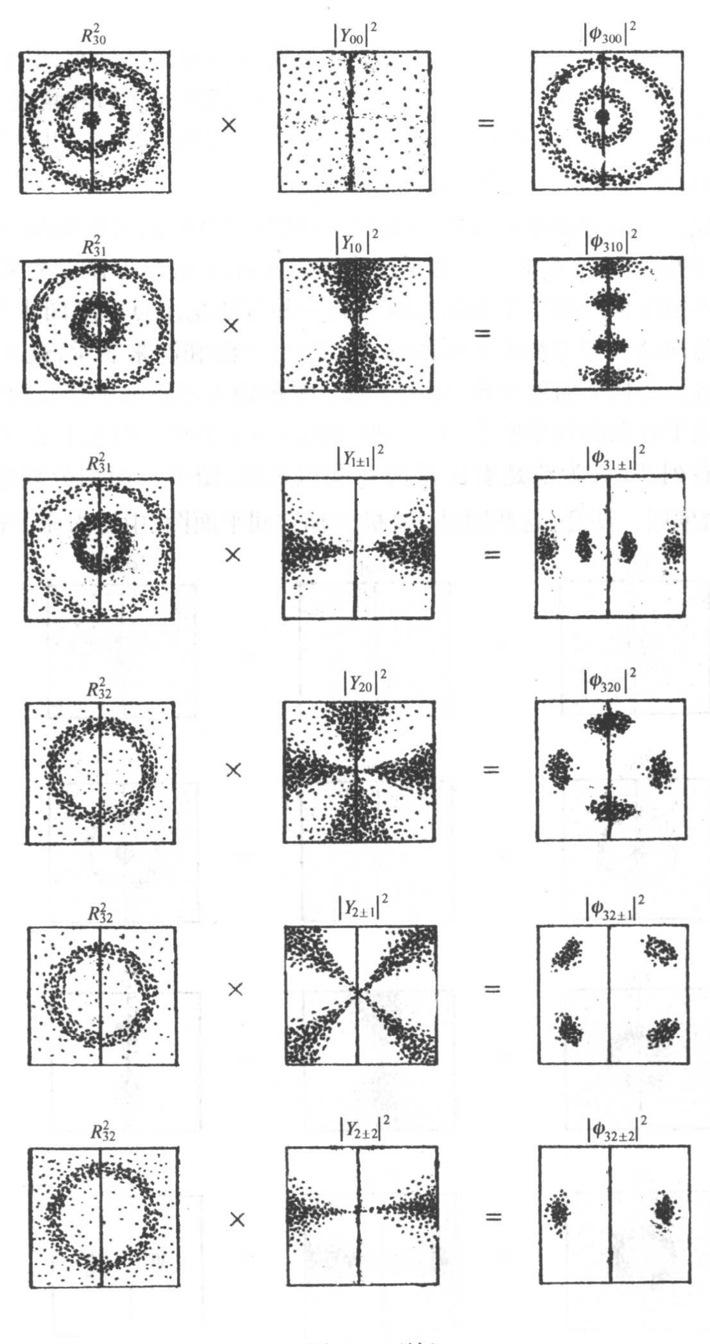

R_{30}^2
$|Y_{00}|^2$
$|\Phi_{300}|^2$
R_{31}^2
$|Y_{10}|^2$
$|\Phi_{310}|^2$
R_{31}^2
$|Y_{1\pm1}|^2$
$|\Phi_{31\pm1}|^2$
R_{32}^2
$|Y_{20}|^2$
$|\Phi_{320}|^2$
R_{32}^2
$|Y_{2\pm1}|^2$
$|\Phi_{32\pm1}|^2$
R_{32}^2
$|Y_{2\pm2}|^2$
$|\Phi_{32\pm2}|^2$

图 2.2.8(续)

直线为 z 轴,与前面的几个图不一样, r 方向大小即为空间径向距离,点密度给出的是概率密度的空间分布。将右列图形围绕 z 轴旋转一周即得到电子云,描述了电子云在原子核外的分布情况。注意,这儿给出的是复波函数 $|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2$。同样,也可以给出实波函数平方的点密度图,两者的差别与上面讨论的角分布差别相似。例如, Y_{1+1} 和 Y_{1-1} 的电子云是绕 z 轴的环形,而它们相加或相减形成的态 p_x 或 p_y 的电子云则是沿 x 轴或 y 轴的哑铃,它们在不同处的浓淡不一样。

结合图2.2.5和图2.2.7就易于理解图2.2.8了。图中态 ψ_{100}、ψ_{200} 和 ψ_{300} 即为1s、2s和3s轨道。因为 Y_{00} 在全空间是一个常数,电子云的形状和 R_{10}^2、R_{20}^2 和 R_{30}^2 相同, ψ_{100} 的电子云是中心最浓,向外面逐渐变淡的球形, ψ_{200} 的电子云是在这样的球形外还有一个更大的球壳, ψ_{300} 的电子云则是在中心球外有两个球壳。ψ_{210} 的电子云在 z 轴上下各有一团,而 ψ_{211} 和 ψ_{21-1} 的电子云则是以原子核为中心的水平粗环,在团或环的中心最浓。ψ_{310} 的电子云在 z 轴上下各有两团,而 ψ_{311} 和 ψ_{31-1} 的电子云则是以原子核为中心的两个水平环。ψ_{320} 的电子云在 z 轴上下各有一团且还有一个水平环, ψ_{321} 和 ψ_{32-1} 的电子云是在 z 轴上下方、±45°方向上各有一个水平环,而 ψ_{322} 和 ψ_{32-2} 的电子云与 ψ_{211} 和 ψ_{21-1} 的电子云相似,也是一个水平环,只是距离原子核更远。

电子在原子内是不停地运动,在原子处于各个定态情况下,电子在空间的概率分布是不变的。因此,电子云必定是围绕空间 z 轴在不停地转动。由于电子的质量和电荷按概率密度分散在核外,因而电子云的转动将产生电子角动量的 z 分量和轨道磁矩。

四、碱金属ⅠA族原子的精细结构

碱金属ⅠA族原子最外层有一个价电子,里面是由原子核与内层满支壳层电子组成的+1价原子实,它们的电子组态如下:

锂 $_3$Li($1s^2 2s$)

钠 $_{11}$Na($K2s^2 2p^6 3s$)

钾 $_{19}$K($KL3s^2 3p^6 4s$)

铷 $_{37}$Rb($KLM4s^2 4p^6 5s$)

铯 $_{55}$Cs($KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s$)

钫 $_{87}$Fr($KLMN5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s$)

由于满壳层和满支壳层电子云为球对称分布,价电子受到的是一静电中心力作用,因此,它们的能级有与氢原子能级相似之处,基态为 ^{2}S。这个价电子跃迁到轨道s,p,d,…后即形成相应的二重原子态 ^{2}S, ^{2}P, ^{2}D,…。像氢原子一样,由于相对论质量效应而使S、P、D、…能级下降分开,由于达尔文项和兰姆移位使S能级

上升，由于自旋轨道耦合使能级进一步一分为二。这些表明碱金属原子能级精细结构与氢原子能级精细结构有相似之处。

除有与氢原子相同之处外，也有不同之处。最主要的是碱金属原子的原子实不像氢原子核一样是一个直径很小的质子，内层 $Z-1$ 个电子的电子云在离核较远处存在一定的概率，对价电子的屏蔽效应不彻底，而价电子在离核很近处也有一定概率存在。例如，从图 2.2.5 和图 2.2.8 中可见，n 越小的电子离核越近的概率密度越大，l 越小的电子云除有外层分布外，在离原子核较近处还有内层分布。因此，价电子云对原子实电子云的贯穿效应(也简单地称为轨道贯穿效应)和原子实电子云的极化效应会附加上静电作用，使价电子受到的原子实的有效静电作用的正电荷大于 1。这些作用仍然是中心力场，它们不会使能级发生新的分裂，但会使不同 n 量子数的能级以及同一 n 量子数不同 l 量子数的能级下降不同。n 越小和 l 越小的能级下降越厉害。这种作用反映到能量公式上，用有效核电荷数 Z^* 代替 Z

$$E=-\frac{Z^{*^2}Rhc}{n^2} \tag{2.2.22}$$

氢原子的 $Z^*=1$。碱金属原子的 $Z^*>1$，这是因为电子运动贯穿到原子实内，它受到的静电力作用的有效电荷数不再是 1，而是大于 1，从而使 $|E|$ 变大，能级下降。但经常不用有效核电荷数，而使用量子数亏损 Δ_{nl} 这一概念来描述这一由于电子云贯穿而使能级移动的效应，E 改写为

$$E_{nl}=-\frac{Rhc}{n^{*^2}}=-\frac{Rhc}{(n-\Delta_{nl})^2} \tag{2.2.23}$$

不同角量子数 l 的电子云贯穿不同，l 大的电子云贯穿少，l 小的电子云在近核方向还有较多的电子密度，贯穿大。因此，Δ_{nl} 与 l 关系最大，与主量子数 n 关系较小，Δ_{nl} 表征能级移动大小。这可以从表 2.2.3 上钠原子的各能级的量子数亏损看出，Δ_{nl} 几乎不随 n 变化，但随 l 增大很快减少，$\Delta_s\approx1.36$，$\Delta_p\approx0.87$，$\Delta_d\approx0.01$，$\Delta_f\approx0.00$。另外从表 2.2.4 可见，随 n 增加，Δ_{nl} 增加也很快。

量子数亏损如何得到呢？式(2.2.23)是以电离态能量为零计算的，通常以基态能量为零，如已知线系极限，或电离能 E_∞，某个能级的量子数亏损可以通过测到的激发能由下列公式求出

$$\Delta_{nl}=n-\left(\frac{Rhc}{E_\infty-E_{nl}}\right)^{1/2}=n-\left(\frac{13.598\text{eV}}{E_\infty-E_{nl}}\right)^{1/2} \tag{2.2.24}$$

表 2.2.3　钠原子的各个能级能量、精细劈裂和量子数亏损($E_\infty=5.139\,1$eV)

l	原子态		n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8
0	$^2S_{1/2}$	E/eV	0	3.191 3	4.116 4	4.509 6	4.712 9	4.831 5
		δE/meV	0	0	0	0	0	0
		Δ_{nl}	1.373	1.358	1.354	1.352	1.351	1.351
1	$^2P_{3/2}$	E/eV	2.104 4	3.753 3	4.344 8	4.624 3	4.778 5	4.872 5
		δE/meV	2.13	0.70	0.31	0.16	0.09	0.06
		Δ_{nl}	0.883	0.867	0.862	0.860	0.859	0.858
2	$^2D_{5/2}$	E/eV	3.617 0	4.283 5	4.592 0	4.759 4	4.861 3	4.925 8
		δE/meV	0.006	0.003	0.003	0.002	0.000	0.000
		Δ_{nl}	0.0110	0.0134	0.014 5	0.015 6	0.016 1	0.015 5
3	$^2F_{7/2}$	E/eV		4.288 4	4.594 6	4.761 0	4.861 3	4.926 4
		δE/meV		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
		Δ_{nl}		0.0019	0.002 6	0.002 9	0.003 6	0.004 3

表 2.2.4　碱金属原子和氢原子的最低激发$^2P^0$态的参量和电离能、第一激发能

原子	谱项	δE/meV	n^*	Δ_{nl}	Z^*	电离能/eV	第一激发能/eV
$_1$H	$2\,^2P^0$	$4.5\cdot10^{-2}$	2	0	1	3.400	1.889
$_3$Li	$2\,^2P^0$	$4.2\cdot10^{-2}$	1.959	0.041	0.967	5.391 7	1.848
$_{11}$Na	$3\,^2P^0$	2.13	2.117	0.883	2.73	5.139 1	2.102
$_{19}$K	$4\,^2P^0$	7.16	2.232	1.768	3.85	4.340 6	1.610
$_{37}$Rb	$5\,^2P^0$	29.5	2.279	2.721	5.57	4.177 2	1.560
$_{55}$Cs	$6\,^2P^0$	68.8	2.329	3.671	7.00	3.893 9	1.386

表2.2.3上的量子数亏损就是由这公式算出。如果电离能不知道，可以通过测 l 一定、n 变的里德伯系列的激发能 E_{nl}(至少三个能级以上),公式内两个未知量中一个 E_∞ 是常数，另一个 Δ_{nl} 是缓变量，通过拟合而得到 E_∞ 和一系列 Δ_{nl}。

电子云贯穿效应只是造成 S,P,D,…能级分离，不会造成谱项的不同 J 原子态分裂，只有考虑自旋轨道耦合后才会造成能级按 J 分裂。下面讨论由于自旋轨道耦合作用而产生的能级劈裂大小。式(2.2.7)已给出自旋轨道耦合造成 $l\neq0$ 的能级的能量变化为

$$E_{ls}=\frac{mc^2\alpha^4Z^{*4}}{2n^{*3}}\cdot\frac{j(j+1)-l(l+1)-3/4}{2l(l+1/2)(l+1)} \tag{2.2.25}$$

这儿为了区分两种作用的影响,公式稍有改动,Z^* 已经不是前面意义上的有效原

子序数,那已经反映到量子数亏损或 n^* 中,这儿的 Z^* 是自旋轨道耦合作用中电子感受到的有效电荷数。量子力学也可以证明,满支壳层的电子对自旋轨道耦合能的贡献为零,只需考虑价电子就行。碱金属原子 $j = l \pm 1/2$,也是分裂为两条能级,j 小的下降,j 大的上升,它们之间能量差为

$$\delta E_{ls} = E_{ls}\left(j = l + \frac{1}{2}\right) - E_{ls}\left(j = l - \frac{1}{2}\right) = \frac{mc^2\alpha^4 Z^{*4}}{2n^{*3}l(l+1)} \qquad (2.2.26)$$

由此可见能级分裂与 Z^{*4}成正比,与 $n^{*3}l^2$ 成反比。n 大即 n^* 大,因此, n 越小, l 越小, 则 Z^* 越大,分裂越大。Na 原子能级的能量 E、量子数亏损 Δ_{nl}和精细劈裂 δE 见表 2.2.3。由于 Δ_{nl}随 n 变化很小,δE_{ls}随 n 和 l 变化很大,p 电子的 l 最小, s 电子是特例,不分裂,分裂最大的是 3P, 然后是 4P,5P,…。此外,H 的 $Z^* = 1$, Na、K 的电子云贯穿厉害,Z^* 越来越大,因而碱金属原子的精细结构分裂比氢原子大很多, 而且 Z 越大, 即 n 越大, 分裂大得越多。这可从表 2.2.4 中不同碱金属原子和氢原子的最低激发的同样$^2P^0$态的精细分裂看出。

这表中 n^* 和 Δ_{nl}是由公式(2.2.22)从能级移动反过来算出, Z^* 是根据能级精细结构分裂公式(2.2.24)反过来算出。Li 的劈裂与 H 差不多, 很小, Na 开始明显增大。这是由于 Z^* 随 Z 增大由于轨道贯穿效应变大而显著增大造成的。由表可见, Δ_{nl}也随 Z 增大显著增大, 而使 n^* 变化不大, 约等于 2。n 较大的轨道(如 Cs 的 $n = 6$)却相当于 H 原子的 $n = 2$ 的轨道, Z^* 对碱金属原子的第一激发能级的分裂起主要作用。

表中也给出电离能数据,碱金属原子是使$n\,^2S_{1/2}$基态电子电离而形成闭壳层 $^1S_0$态离子所需能量, 由于$^1S_0$态和$^2S_{1/2}$态均不存在精细分裂, 因此只有一个电离能值。由于 $n > 1$,轨道半径比氢原子的大,因而电离能较小。碱金属原子的电离能变化不太大, 随 Z 增大缓慢变小。这是因为随 Z 增大, 电子所在壳层 n 增大, 本来电离能应更明显变小, 但由于价电子云能贯穿到更深的壳层中去, 使 n^* 变大不多, 仍接近 2。所以碱金属电离能变化不是很大,并与氢原子的 $n = 2$ 的电子的电离能 13.6 - 10.2 = 3.4(eV)也相近。

以上讲的都是理想情况, 实际上还存在一些其他影响精细结构的因素, 致使碱金属原子的能级次序有某些颠倒。例如 Li 的 $10d\,^2D$ 跑到 $8d\,^2D$ 之前;Na、K 和 Rb 原子的 $nd\,^2D$ 的能级的 $J = 5/2$ 比 3/2 低, 为反常次序, Li 和 Cs 却正常, Na 的 $np\,^2P^0$和 $nf\,^2F^0$的两个 J 次序正常, Rb 和 Cs 的^2F 能级的 J 也是颠倒的。照理 d、f 电子的轨道均近于氢轨道, 反而发生这种反常的原因可能是相对论效应改正,电子关联效应,交换效应修正等,有不同的解释。

总起来,碱金属原子有类似的能级图和相近的电离能与第一激发能,如图 2.2.9[4]和表 2.2.4 所示。与氢原子相比,同一 n 能级要下降,n 越小下降越多;同

一 l 能级也要下降，l 越小下降越多，^2S 下降最多；同一 nl 能级要分裂，相对下降要小很多。碱金属原子除通常的 ns 电子激发形成的激发态外，紧跟着的是一个内层电子 $(n-1)p$ 激发到 ns 形成的 ns^2 电子组态，但激发能较大，远大于电离能。如 K 的 $3p^5(^2P_{3/2,1/2})4s^2\ ^2P_{3/2}$(18.7179eV) 和 $^2P_{1/2}$(18.9778eV) 比电离能 4.34eV 大 4 倍多。

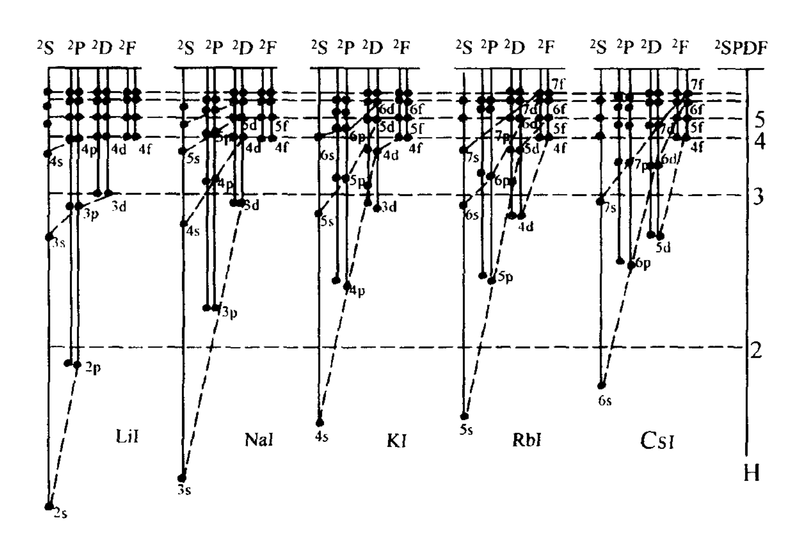


图 2.2.9　碱金属原子的项图

根据以上能级结构，碱金属原子就有从 $l=1$ 的各 $^2P_{1/2,3/2}$ 能级跃迁到 $ns\ ^2S_{1/2}$ 基态的主线系光谱，精细分为双线；有从 $l=0$ 的各 $^2S_{1/2}$ 能级跃迁到 $np\ ^2P_{1/2,3/2}$ 的锐线系双线光谱，有从 $l=2$ 的各 $^2D_{3/2,5/2}$ 能级跃迁到 $n\ ^2pP_{1/2,3/2}$ 的漫线系三线光谱；也有从 $l=3$ 的 $^2F_{5/2,7/2}$ 能级跃迁到 $nd\ ^2D_{3/2,5/2}$ 的基线系三线光谱。

五、ⅠB 和ⅢA 族原子

周期表中ⅠB 族元素（铜 Cu、银 Ag、金 Au）和ⅢA 族元素（硼 B、铝 Al、镓 Ga、铟 In 和铊 Tl）的原子能级与碱金属原子类似，都是满支壳层外多一个电子。基态和激发态都决定于这个电子所处的能级，当然这儿的激发态指的是价电子激发态，而不是内壳层电子的激发态。

ⅠB 族原子的电子组态如下：

铜　$_{29}Cu(KLM4s^1)$

银　$_{47}Ag(KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1)$

金　$_{79}Au(KLMN5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1)$

价电子仍是 s 电子，只是内层比碱金属原子多 10 个 d 电子，金还要多 14 个 4f 电子，是满支壳层。能级结构与碱金属的相似，基态也是$^2S_{1/2}$，一价电离态也是$^1S_0$单态；它们的光谱与碱金属原子的光谱十分相似；不同 n,l 的能级要下降；精细结构也是二重态。图 2.2.10 给出 Cu 原子的各个低激发态的能量和能级劈裂。表 2.2.5 给出ⅠB 族原子的电离能、第一激发能和 $np\,^2P$ 能级自旋轨道耦合裂距。从能级图可见，正常的 4s 电子跃迁形成的激发态与碱金属 K 原子的能级结构相似，只是没有 3D 能级，它已被占据。从 F 能级起与氢原子能级已经接近，S、P 和 D 能级由于轨道贯穿和极化效应下降较多。二重态能级裂距比 IA 族的大很多是由于内层电子增加很多造成电子云贯穿效应增强而使自旋轨道耦合作用增强的缘故。

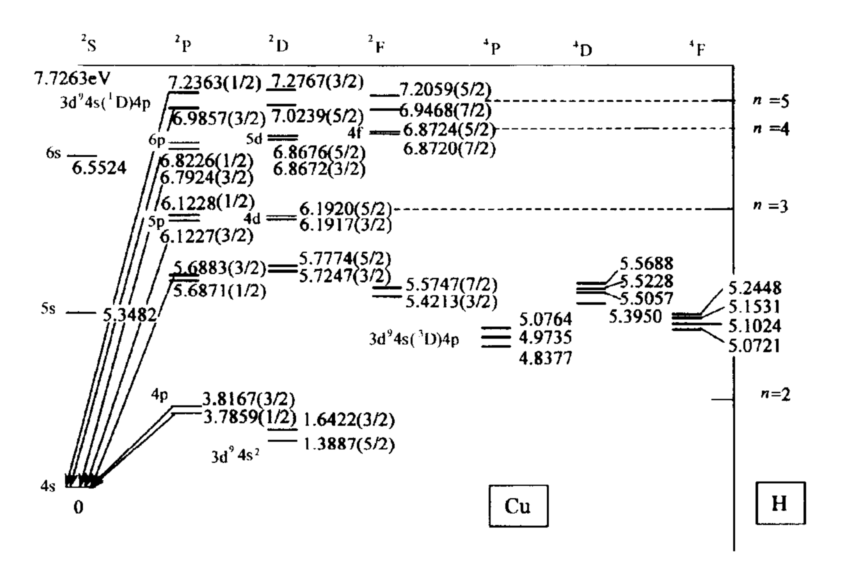


图 2.2.10　铜原子能级图

表 2.2.5　ⅠB 和ⅢA 族原子的电离能、第一激发能和 $np\,^2P$ 能级裂距(eV)

原子	Cu	Ag	Au	B	Al	Ga	In	Tl
电离能	7.726	7.574	9.223	8.298	5.986	5.998	5.786	6.108
第一激发能	3.786	3.664	4.632	4.964	3.143	3.073	3.022	3.283
$np\,^2P_{3/2}-{}^2P_{1/2}$	0.031			0.002	0.014	0.102	0.274	0.966

但ⅠB 族原子的第一个内壳层比ⅠA 族原子多 10 个满支壳层$(n-1)$d 电子，d 电子形成的能级比$(n-1)$p 电子形成的高，但比 s 价电子能级低，成为内层能级。它上面一个 d 电子激发到 ns 上形成 ns^2 满支壳层比ⅠA 族的第一个内壳层$(n-$

1)p 电子激发上去所需的能量就小很多,甚至并不一定就比 ns 电子激发的大。因此,对 Cu 原子来说,除了 4s 电子激发外,还必须考虑$(n-1)$d 电子激发的电子组态,如 $3d^94s^2\ ^2D_{3/2,5/2}$,其激发能 1.389eV($^2D_{5/2}$)和 1.642eV($^2D_{3/2}$)比 4s→4p 激发能 3.786eV 还小很多。另外还有 $3d^94s4p$ 电子组态,$3d^94s$ 可以形成^3D 与^1D,^3D 是第二个出现的偶宇称极限谱项,第一个为基态 $3d^{10}(^1S)4s$ 中^1S,因此,^3D 与 4p 再耦合成 $4p'^4P^0_{5/2,3/2,1/2}$,$4p'^4F^0_{9/2,7/2,5/2,3/2}$,$4p'^4D^0_{7/2,5/2,3/2,1/2}$,$4p'^2F^0_{5/2,7/2}$,$4p'^2P^0_{1/2,3/2}$,$4p'^2D^0_{3/2,5/2}$,均要加'′',$^1D$ 与 4p 耦合成 $4p''^2F^0_{7/2,5/2}$,$4p''^2P^0_{3/2,1/2}$和 $4p''^2D^0_{5/2,3/2}$。它们的能量在电离能之下。此外,还有 $3d^94s5s$,$3d^94s5p$,$3d^94s4d$ 等形成的许多原子态,它们的激发能均超过了电离能。因此ⅠB族原子的 d 电子激发将给出很丰富的能级系列。

根据选择定则,能形成允许跃迁的有:$4s^2S$ 激发到 $np\ ^2P^0$的跃迁,以及$3d^{10}4s\ ^2S\rightarrow 3d^94s(^3D)4p\ ^2P^0$和 $3d^94s(^1D)4p\ ^2P^0$($\Delta S=0,\Delta L=1$,宇称反号)。

ⅢA 族原子的情况又有些不同,它们的电子组态如下:

硼 $_5B(1s^22s^22p)$

铝 $_{13}Al(KL3s^23p)$

镓 $_{49}Ga(KLM4s^24p)$

铟 $_{49}In(KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p)$

铊 $_{81}Tl(KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p)$

比同一周期的ⅠA 族或ⅠB 族原子多两个 s 电子,它们的价电子是一个 p 电子,内层有两个满支壳层 s 电子,因此,基态有精细结构分裂,是二重态 $np^2P^0_{1/2}$和 $^2P^0_{3/2}$,$^2P^0_{1/2}$低,二者差较小。硼为 2.0meV,随 Z 增大,内层电子数增多,电子云贯穿效应增强,Z^* 变大,电子本身的自旋轨道耦合作用变强,二重态之间的裂距很快增加,但总的仍是 LS 耦合。其他的能级结构相似,一价电离态也是闭壳层 $ns^2\ ^1S_0$ 态,这样电离能的数目就有两个。它们的电离能、第一激发能和基态能级精细结构裂距见表 2.2.5,电离能和第一激发能均是以基态精细结构分裂的下能级计算的。

但有两点明显差别,一是激发到 np 的能级是光学偶极禁戒,只存在到 ns 和 nd 的光学允许跃迁。二是内价壳层激发电子组态 $nsnp^2$ 是允许的,跃迁概率很大,而激发能也不高。由于等效电子组态 np^2 可形成的原子态为$^3P_{0,1,2}$、$^1S_0$、$^1D_2$,$nsnp^2$ 形成的原子态为$^4P_{1/2,3/2,5/2}$、$^2D_{3/2,5/2}$、$^2S_{1/2}$和$^2P_{1/2,3/2}$,能级次序是根据洪德定则确定,如图 2.2.11 所示。因为这个电子组态 $nsnp^2$ 是电子在同一主壳层内跃迁 $ns\rightarrow np$,虽然是内价壳层跃迁,但它们的能级能量与其他电子组态 $ns^2(n+1)s$,$ns^2(n+1)d$ 能量相近,均形成ⅢA族原子的低激发态。这 4 个谱项能量差异较大,$2s2p^2\ ^2P$ 甚至在电离阈之上,为自电离态,它们均在硼原子中见到,在铝原子中只看到 $3p^2\ ^4P$,镓和铟原子中看到 $nsnp^2\ ^4P$ 和^2S、^2P,后两者均在电离阈之上,镓的分别超过 1.7 和 2.16eV,铟超过 1.54eV。由 B 原子能级图 2.2.11 可见,$2s^2nd$ 组

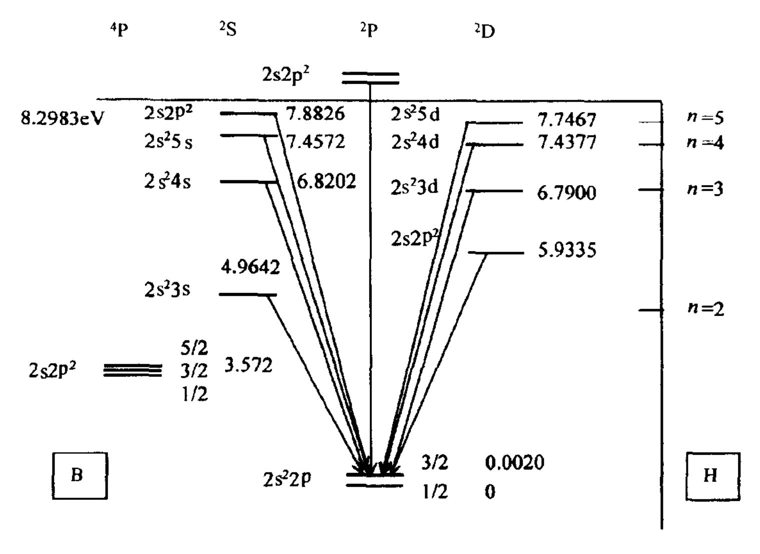


图 2.2.11　硼原子能级图

态形成的能级量子数亏损很小(如 $\Delta_{3d}=0.003$),与氢原子能级差异小,而 ns 与 np 的量子数亏损较大,如 $\Delta_{3s}=0.980$, $\Delta_{4s}=0.967$, $\Delta_{2p}=0.720$,能级下降较多,介于碱金属锂与钠能级之间。

到基态的允许跃迁为 $2s^2(n+1)s\,^2S$、$2s^2nd\,^2D$ 以及 $2s2p^2\,^2S$、^2P、^2D。$2s2p^2\,^4P$ 由于 $\Delta S\neq0$ 而禁戒。

再来看ⅠA、ⅢA与ⅠB族原子的电离能与第一激发能的变化。同一族原子中随 Z 增大电离能与第一激发能减小通常是由于电子处在更大 n 轨道,本来电离能应小得更多,但由于内层电子数增多,电子云贯穿效应更显著,增大了库仑引力,使电离能又大许多,而使互相差异变小,甚至是最后一周期的电离能反而增大。同一周期中 Z 大的ⅢA比ⅠA的大是正常的,这是由于ⅢA比ⅠA多二个电子,一个填到s支壳层,使其变满,另一个填到p轨道,ⅢA的p电子云与同壳层的s电子云相距较近,因而ⅢA电子云的贯穿效应较大,使库仑引力变大的原因。至于ⅠB的电离能和第一激发能比ⅠA大,则是由于它们增加的满支壳层的d电子和f电子是在 $n-1$ 内壳层上,它们的电子云比较接近球形些,同时电子数目又多很多,因此电子云较扁的外层s或p电子的贯穿效应造成的有效 Z^* 要大一些。

§2.3　氦和ⅡA、ⅡB族原子

一、氦原子能级的精细结构

氦原子有两个电子,比氢原子复杂得多。过去讨论非相对论薛定谔方程时,哈

密顿算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{2.3.1}$$

第一、二项为两个电子的动能,第三、四项为它们的库仑势能,是中心力场,第五项为两电子相互排斥势能,包括中心力场部分和非中心力场部分。与氢原子方程比较,氦原子方程难解的根源是这一排斥势 e^2/r 的存在,只能用近似计算处理。虽然近似计算可以获得很高精度的氦原子的能量和波函数,但需用很复杂的数学处理和数字计算。

在考虑精细结构时需要用相对论狄拉克方程,在非相对论近似下,氦原子的总哈密顿量用算符表示为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_{ls} + \hat{H}'_{ls} + \hat{H}_{ss} \tag{2.3.2}$$

其中,能量 H_0是上述非相对论部分,是能量的主要部分,H'是相对论效应中与电子自旋无关的部分,包括类似氢原子中的相对论质量项 H_m,库仑势的相对论修正项 H_V等,它们只使不同 n 和 l 的能级发生位移,而不造成新的分裂。后三项是与电子自旋有关的磁作用。

H_{ls}是每一个电子自身的自旋轨道相互作用项,与氢原子情况类似

$$H_{ls} = \frac{kZ}{r_1^3}\boldsymbol{l}_1\cdot\boldsymbol{s}_1 + \frac{kZ}{r_2^3}\boldsymbol{l}_2\cdot\boldsymbol{s}_2 \tag{2.3.3}$$

H'_{ls}是两个电子之间的自旋轨道相互作用项

$$H'_{ls} = \frac{k}{r_{12}^3}[(\boldsymbol{r}_{12}\times\boldsymbol{p}_1) - 2(\boldsymbol{r}_{12}\times\boldsymbol{p}_2)]\cdot\boldsymbol{s}_1 + \frac{k}{r_{12}^3}[(\boldsymbol{r}_{21}\times\boldsymbol{p}_2) - 2(\boldsymbol{r}_{21}\times\boldsymbol{p}_1)]\cdot\boldsymbol{s}_2 \tag{2.3.4}$$

它包括两部分,一部分是由于电子‘2’的存在使电子‘1’在运动中感受到的磁场以及由于电子‘2’的运动在电子‘1’处产生的磁场与电子‘1’的自旋磁矩发生的相互作用。第二部分反过来。

量子力学可以证明,两个电子的复杂的自旋轨道相互作用可表示为

$$H_{ls} + H'_{ls} = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} + a\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{T} \tag{2.3.5}$$

其中,$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$,$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{s}_1 - \boldsymbol{s}_2$,$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2$。$\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{T}$ 项仅在 L 相同,S 不同的态之间才不为0,它导致单重态与三重态混合,使 S 不是好量子数,但这项常可忽略。于是二电子的自旋轨道作用可近似地表示为类似单电子自旋轨道相互作用那样的简单形式:

$$H_{ls} + H'_{ls} = A\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{2.3.6}$$

H_{ss}是两个电子自旋磁矩之间的相互作用

$$H_{ss} = 2k\left[-\frac{8\pi}{3}\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2\delta(r_{12}) + \frac{1}{r_{12}^3}\left(\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{s}_2 - \frac{3(\boldsymbol{s}_1\cdot\boldsymbol{r}_{12})(\boldsymbol{s}_2\cdot\boldsymbol{r}_{12})}{r_{12}^2}\right)\right] \tag{2.3.7}$$

其中,第一项没有经典对应关系,叫费米接触作用,当两电子位置重合时才起作用。第二项是普通的两个磁矩之间磁作用能。量子力学也可证明

$$H_{ss} = B\left[3(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S})^2 + \frac{3}{2}(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}) - \boldsymbol{L}^2\boldsymbol{S}^2\right] \tag{2.3.8}$$

A 和 B 是比例系数,分别大致正比于自旋 - 轨道磁相互作用和自旋-自旋磁相互作用,当 L 和 S 取为角动量量子数时,A 和 B 的单位是 eV。

总起来由于磁作用造成能级精细分裂为

$$E_{fs} = \frac{A}{2}X + B\left[\frac{3}{4}X(X+1) - L(L+1)S(S+1)\right] \tag{2.3.9}$$

其中

$$X = 2\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} = J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \tag{2.3.10}$$

三种磁相互作用均造成谱项分裂,形成能级精细结构。但自旋轨道作用造成的能级分裂正比于 X,可以证明分裂间隔服从朗德间隔定则,即分裂间隔比与相邻能级中 J 大的比相同,如$^3P_2$:$^3P_1$:$^3P_0$三个能级之间能量差之比为 2:1。这可以这样说明:由于自旋轨道耦合作用造成的能级分裂 $\propto X = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$,因此对三重态中三个相邻能级 $J+2$、$J+1$、J,有关系

$$\frac{E_{J+2} - E_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} = \frac{(J+2)(J+3) - (J+1)(J+2)}{(J+1)(J+2) - J(J+1)}$$

$$= \frac{(J+2)\times 2}{(J+1)\times 2} = \frac{J+2}{J+1} \tag{2.3.11}$$

自旋自旋相互作用叠加在这上面,造成分裂间距偏离朗德定则。由能级间隔也可倒过来求 A、B 值,从而知道两种磁作用相对大小。前面已指出,静电作用中非中心力部分也将造成谱项按 L 的简并解除而分开,但这些分裂的类型、结构和大小并不相同,总的谱项分裂结果取决于这些相互作用的大小关系。当静电非中心作用远大于磁作用时候(指两种作用中导致能级分裂的那部分),属前面所述 LS 耦合类型;当电子自身磁相互作用远大于静电非中心作用和其他磁作用时,属 jj 耦

合类型。还有介于中间的一些其他类型。这些在下节详细介绍,现在再回到氦原子情形。

氦原子是最简单的多电子原子,它的能级结构如图 2.1.1 所示,形成单重态和三重态两套能级系统,是典型的由两个电子组成的能级结构。它应属于哪种作用类型呢?各种相互作用的大小如何?这从它的能级结构和数值可以作一个分析。

(1) 静电作用能是主要的

氦原子的电离能为 24.5866eV,如果不考虑 He 中两电子之间的相互排斥作用,而把两电子看作分别绕 He 原子核作独立运动,则 He 原子的基态总能量应 $=2\times Z^2E_{\rm H}=-2\times 54.4{\rm eV}=-108.8{\rm eV}$,He 的电离能(一个电子电离)应为 54.4eV,与 24.59eV 相差甚远。这说明 He 原子中两电子之间相互作用是较大的。先不考虑与自旋相关的磁相互作用,只考虑静电相互作用和全同粒子交换效应,把两电子之间作用 $e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$ 作为微扰处理,应用微扰论方法可以求出能量的一级近似解,相应于每一个 n 和 l 有两个值,对应于单重态和三重态:

$$
\begin{aligned}
{}^1E_{nl} &= E_n^{(0)} + C + D \\
{}^3E_{nl} &= E_n^{(0)} + C - D
\end{aligned}
\tag{2.3.12}
$$

这是由于费米子系统总波函数反对称要求坐标波函数对称、自旋波函数反对称(自旋单重态),或者是坐标波函数反对称、自旋波函数对称(自旋三重态)。具有单重态能级的氦即所谓的仲氦,具有三重态能级的氦即所谓的正氦。其中,C 是库仑积分项,D 是交换积分项,分别为

$$
C = e^2\iint \frac{\left|\psi_{100}(r_1)\right|^2\left|\psi_{nlm}(r_2)\right|^2{\rm d}\tau_1{\rm d}\tau_2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{2.3.13}
$$

$$
D = e^2\iint \psi_{100}^*(r_1)\psi_{nlm}(r_1)\psi_{100}(r_2)\psi_{nlm}^*(r_2)\frac{{\rm d}\tau_1{\rm d}\tau_2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{2.3.14}
$$

库仑积分项是分布在空间中的两个电子的库仑相互作用能量,因为 $e\left|\psi_{100}(r_1)\right|^2$ 和 $e\left|\psi_{nlm}(r_2)\right|^2$ 分别是 100 基态电子在 r_1 处和 nlm 激发态电子在 r_2 处的平均电荷密度。交换积分项是由于粒子的全同性原理要求粒子的零级波函数一定要是对称的或反对称的来的,没有经典物理意义,是量子力学结果。C 和 D 均与 n、l 有关。

对于基态氦原子,由于 $n_1=n_2=1$, $l_1=l_2=0$, $m_{l_1}=m_{l_2}=0$,泡利原理要求只能在自旋反对称(即 $m_{s_1}\neq m_{s_2}$)、坐标对称的 ${}^1{\rm S}_0$ 态,不存在三重态 ${}^3{\rm S}_1$。先不考虑交换能,$D=0$,0 级微扰能量 $E_n^{(0)}=E_{10}^{(0)}=-Z^2e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0=-108.8{\rm eV}$,一级微扰库仑积分项 C 中 nlm 是 100,将氢原子基态波函数 $\psi_{100}(r)=\sqrt{Z^3/\pi a_0^3}\,{\rm e}^{-Zr/a_0}$ 代入,经一定处理可算出

$$C = \frac{5}{8}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\right) = 34.0\text{eV} \tag{2.3.15}$$

因此氦原子基态能量是

$$E_{10} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\cdot\left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right) = -108.8\text{eV} + 34.0\text{eV} = -74.8\text{eV}$$

一个电子离开 He 原子要克服 54.4eV 核的库仑吸引力能量,同时也失去了与另一电子的排斥能量 34.0eV,因此,电离能变为54.4 - 34.0 = 20.4eV,与实验值 24.6eV 已很接近了。说明就氦原子来说,电子与原子核以及二电子之间的静电库仑作用是主要的,比磁相互作用大很多。

(2) 交换作用造成的同一电子组态形成的单重态与三重态的能量差${}^1E_{nl} - {}^3E_{nl} = 2D$较小,且三重态能级较低

这个能量差主要是由交换作用造成单态与三态简并解除而产生的。交换效应来源于电子间的静电库仑斥力,是由于全同粒子系统必须是反对称态,这导致两个电子的空间运动间发生了关联,是一种非中心力。氦原子最低的一对单态与三态是 1s2s 形成的${}^1S_0$ 和${}^3S_1$,${}^3S_1$ 能级低,它们的劈裂为${}^1E_{20} - {}^3E_{20} = 20.6150 - 19.8189 = 0.7961$eV,第二个一对单态与三重态是 1s2p 形成的${}^1P_1$ 和${}^3P_{2,1,0}$,它们的劈裂为${}^1E_{21} - {}^3E_{21} = 21.2173 - 20.9634 = 0.2539$eV,它们应为 $2D$,因此 $D \ll C$。由于 D 为正值,三重态能级较单重态低。

(3) 与自旋有关的磁作用造成三重态简并解除,能量很小

氦的最低的一个三重态 1s2p ${}^3P_{2,1,0}$的三个能级的能量分别为 20.963 35,20.963 36 和 20.963 49eV,差为 - 0.000 009 7和 - 0.000 123eV。这三个能级的能量差之比 0.08 与朗德间隔定则要求的 2 完全不一致,说明叠加在自旋轨道相互作用上的另一种自旋-自旋相互作用 H_{ss} 比较强,使能级分裂偏离朗德定则。将氦的这三个能级的 J、L、S 值代入自旋轨道耦合总精细分裂能量公式(2.3.9),可得 $E_{J=2} - E_{J=1} = 2A + 3B$ 和$E_{J=1} - E_{J=0} = A - 15B/2$,从能量差实验值得到 $A = -0.000\,024\,5$eV,$B = 0.000\,013\,1$eV。说明自旋轨道与自旋自旋两种作用都重要,但强度都很小。氦的 1s3p${}^3P_{2,1,0}$三能级能量分别为 23.006 337,23.006 358,23.006 382eV,能量差为 -0.000 020 5 和 - 0.000 023 8eV。由此算得 $A = -0.000\,012\,5$eV, $B = 0.000\,001\,50$eV,$A \gg B$,说明自旋轨道耦合作用比自旋自旋耦合更强些,由能级间隔比例更接近朗德定律也说明这一点。这一点也易于理解,$n = 3$ 轨道的电子运动半径和它们之间的距离变大,自身的自旋轨道耦合作用减小,两电子之间的相互作用变小得更厉害。

至于三重态分裂能级次序,取决于 LS 耦合项系数 A 的正负值,氦的 A 为负

值,能级次序倒置,J大的在下面。

总起来看,氦原子中两个电子与原子核之间以及两电子之间的静电相互作用能是主要的,两电子之间的交换作用能是次要的,较小,但引起能级单重态与三重态分裂。而与自旋相关的磁相互作用是很小的,它产生的能级分裂在零点几 meV 量级,远小于交换效应产生的能级分裂 0.8eV。由于氦原子中没有显著的与自旋相关的磁相互作用,总自旋 S 是相当好地守恒,单重态与三重态之间的跃迁概率是很小的,$\Delta S=0$ 的选择定则遵从较好,氦的 2^1S_0 和 2^3S_1 能级均是亚稳态。氦从基态的允许跃迁是 $1s^2\,{}^1S_0 \rightarrow 1snp\,{}^1P_1$。

二、碱土金属ⅡA族原子

由元素周期表可知,原子最外层有两个 s 电子的除氦原子外,还有碱土族元素ⅡA主族与ⅡB副族。这儿先讨论ⅡA族。它包括以下元素,连同它们的电子组态写出如下:

铍 ${}_4Be(1s^2 2s^2)$

镁 ${}_{12}Mg(KL3s^2)$

钙 ${}_{20}Ca(KL3s^2 3p^6 4s^2)$

锶 ${}_{38}Sr(KLM4s^2 4p^6 5s^2)$

钡 ${}_{56}Ba(KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2)$

镭 ${}_{88}Ra(KLMN5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2)$

ⅡA族原子基态形成的原子态与氦原子一样为${}^1S_0$,这些原子的一部分光谱线系类似于氦原子,存在单重线系与三重线系之分,各个线系中又分为主线系、锐线系、漫线系和基线系。这说明有相当一部分激发能级是 ns^2 中两个电子中一个激发上去生成的 nsml 电子组态形成的各个原子态,如图 2.3.1 所示铍原子能级图。

但也有几点不同。第一,它们的第一个激发电子组态不是 $ns(n+1)s$,而是 $nsnp$。这是因为在氦中两电子均在 $1s^2$,$n=1$ 主壳层不存在 p 支壳层,因而第一激发电子组态一定是 1s2s,而 $n=2$ 及以上的碱土原子 ns^2 中,一个 ns 电子激发上去是 np,形成 $nsnp$,下一个激发电子组态才是 $ns(n+1)s$,因而碱土原子一开始的激发能级是比氦原子多的,它们是 $nsnp$ 组成的${}^3P_{0,1,2}$和${}^1P_0$,能级次序符合洪德定则,${}^3P$比${}^1P$低,${}^3P$中 J 为正常次序,${}^3P_0$最低,${}^3P_2$最高。由于是激发到本主壳层的另一个支壳层,因此激发能较低,如 Be 为 2.725eV。ⅡA族原子的电离能、第一激发能($ns^2\,{}^1S_0 \rightarrow nsnp\,{}^3P_0$)在表 2.3.1 中给出。下一个激发电子组态 $ns(n+1)s\,{}^3S$ 的电子高一个主壳层,因而激发能较大。如 Be 为 6.457eV,与电离能差 2.866eV,与 He 的相应的$(n+1)s\,{}^3S$ 的激发能与电离能差 4.768eV 相去就不远了。

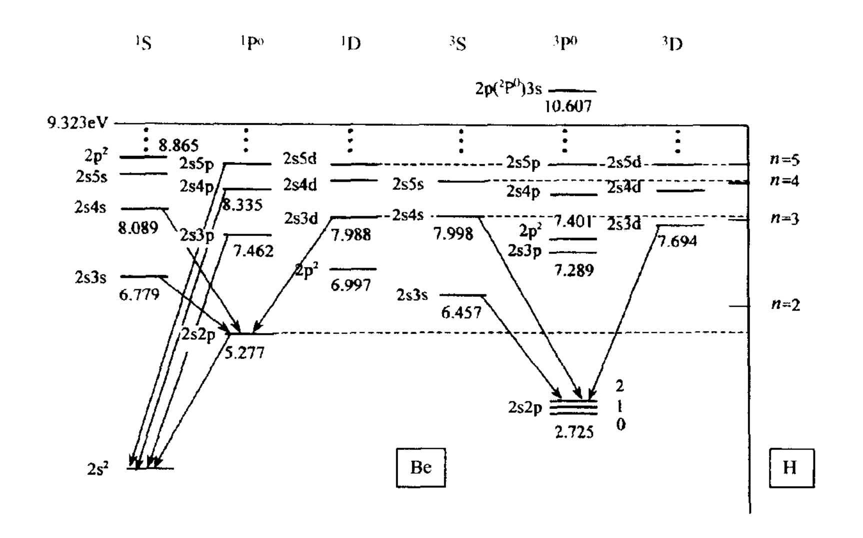


图 2.3.1 铍原子能级图

表 2.3.1 ⅡA 族原子的电离能、第一激发能和第一电子激发组态 *nsnp* 的能级裂距(eV)

原子	He	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
电离能	24.587	9.323	7.640	6.113	5.694	5.212	5.277
第一激发能	19.819	2.725	2.709	1.879	1.775	1.521	1.621
$^3P_1-{}^3P_0$	-0.00012	0.000084	0.00249	0.00647	0.0232	0.0459	0.114
$^3P_2-{}^3P_1$	-0.00001	0.000291	0.00505	0.0131	0.0489	0.1089	0.333
$^1P_1-{}^3P_2$	0.254	2.552	1.629	1.034	0.843	0.564	0.499

第二,除了通常的单电子 ns 跃迁外,激发能低于电离能的还有双电子跃迁 $ns^2\to np^2$,形成的原子态为$^1D_2$,$^3P_{0,1,2,}$ 和$^1S_0$。当然跃迁概率很小。此外,还有 Ca 的 $4s^2\to 3d4p$ 等。至于 $ns^2\to np(n+1)s$,是允许跃迁,激发能大于电离能,是自电离态。

第三,Be 原子的 $2s2p\,^3P$ 分裂为 0.000 291 和 0.000 084eV,为正常次序,两者比为 3.64,已经靠近 2,说明相当大部分是自旋轨道耦合,仍有部分是自旋自旋耦合。Mg 原子的 $3s3p\,^3P$ 三态裂距分别为 0.005 05eV($^3P_2-{}^3P_1$)和 0.002 49($^3P_1-{}^3P_0$),比例近于 2,既符合洪德选择定则,又符合朗德间隔定则。说明磁作用中自旋自旋作用虽然仍较小,但电子本身的自旋轨道耦合作用增强,而成为主要的磁作用。实际上把间隔数值代入公式也可算得 $B=0,A=0.002\ 5\text{eV}$,也给出上面结论:$\Delta E_{ss}=0$,为正常次序。Z 再增大,由于内层电子数增多,电子云贯穿效应增强,Z^* 增大,电

子本身的自旋轨道耦合作用增强,三重态之间裂距变大,但仍大致符合 *LS* 耦合规则,说明电子本身的自旋轨道耦合作用仍远小于静电非中心作用,直到 Ra 已明显偏离 *LS* 耦合规则。

第四,与 He 原子相比,Be 原子的 $2s2p\,^3P$ 与 $2s2p\,^1P$ 态裂距像三态裂距增大一样也变大,为 2.552eV,几乎与第一激发能 2.725eV 差不多,Mg 原子的 $3s3p\,^3P$ 与 $3s3p\,^1P$ 裂距为 1.629eV,它们也比三重态裂距大很多,可以看到静电交换效应比 He 强很多。随 Z 增大,单态与三态裂距逐渐减小,这是由于随 Z 增大,r 变大,交换能变小。表 2.3.1 中也给出ⅡA 族原子第一激发态 $nsnp\,^3P$ 的三重态裂距和单态与三态裂距。

第五,从 Mg 开始 $ns\rightarrow md$ 形成的 ^1D 态常比 ^3D 态低。这一点是不符合洪德定则的。

三、ⅡB 族原子

ⅡB 族原子的最外层也是两个 s 电子,只是内层比ⅡA 族原子多 10 个满支壳层 d 电子,汞原子的更内层还要多 14 个 f 电子,能级图和光谱线与碱土金属的类似,电子组态是

锌 $_{30}Zn(KLM4s^2)$

镉 $_{48}Cd(KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2)$

汞 $_{80}Hg(KLMN5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2)$

ⅡB 族原子基态也为 $^1S_0$,能级结构与ⅡA 族原子相似。但ⅡB 族与ⅡA 族的一个不同点是内壳层更接近满壳层,ⅡA 族 Be 和 Mg 是满壳层,Ca 以后内壳层离满壳层差很多,Ca 差 $3d^{10}$,Sr 差 $4d^{10}$、$4f^{14}$。而ⅡB 族的 Zn 比 Ca 多 10 个 3d 电子,是满壳层,Cd 比 Sr 多 10 个 4d 电子,Hg 比 Ba 多 14 个 4f 电子,10 个 5d 电子。因此,电子云贯穿效应强,Z^* 大,结合能大,能级下降多,电离能和第一激发能比ⅡA 族更高。这已被给出在表 2.3.2 中。

表 2.3.2 ⅡB 族原子的电离能、激发能和第一电子激发组态 $nsnp$ 的能级裂距(eV)

原子	Zn	Cd	Hg
电离能	9.394	8.994	10.434
第一激发能	5.796	3.734	4.667
$^3P_1-{}^3P_0$	0.023 6	0.067 2	0.219
$^3P_2-{}^3P_1$	0.048 2	0.145	0.574
$^1P_1-{}^3P_2$	1.718	1.471	1.243

ⅡA 和ⅡB 族原子基态的价电子形成满支壳层 ns^2，比ⅠA 和ⅠB 族原子一个 ns 电子结合稳定得多，结合能大，因此，它们的电离能和第一激发能比相应的ⅠA 族和ⅠB 族的更大，也比ⅢA 族的大，这是因为ⅢA 族比ⅡA 族多的一个未满电子到 np 支壳层。

ⅡB 族原子也有双电子跃迁 $ns^2 \to np^2$ 形成的原子态。由于同样原因，它们的激发能均较大，超过电离能，如 Zn 的 $3d^{10}4p^{2}\,{}^3P_0$ 为 10.017eV。

由表 2.3.1 和表 2.3.2 所列可见，ⅡB 族原子的第一激发态 ${}^3P$ 的三重态裂距和三态与单态间距比ⅡA 的大，而且符合洪德定则和朗德间隔定则。这是由于内层多了许多个 d 电子和 f 电子，使自旋轨道耦合磁作用和静电交换效应增强的缘故。如 Zn 的 $4s4p\,{}^3P_{0,1,2}$ 间距为 0.023 6 和 0.048 2eV。比率约为 1:2。而 ${}^1D$ 态比 ${}^3D$ 态低，不符合洪德定则，但 ${}^3D$ 三态次序和间隔又大致符合。这些与ⅡA 族大致相同。随 Z 增大，${}^3P$ 三重态裂距逐渐增大，虽稍有偏离，但仍大致符合朗德间隔定则，说明磁相互作用在增强。${}^3P$ 与 ${}^1P$ 间距减小，但 Hg 仍远大于 ${}^3P$ 裂距，仍是 LS 耦合。更高激发的 $nsmp\,{}^3P$ 和 $nsmd\,{}^3D$ 三重态也符合洪德与朗德定律。

ⅡA 和ⅡB 族从基态的允许跃迁较简单，只有 $ns^2 \to nsmp$。

§2.4　耦合类型、组态作用和跃迁选择定则

在讨论由多个价电子组成的其他各族原子能级结构之前，本节先一般地讨论多电子原子的中心力场近似下的几种主要的微扰修正。

一、LS、jj 和 $J'l$ 耦合

在碱金属原子一节已经给出，价电子的自旋轨道耦合相互作用 $\propto Z^{*4}$，当原子序数增大时，由于轨道贯穿效应变强，Z^* 变大，因而这种作用迅速增大，这从能级精细劈裂越来越大可以看出。

设想一个较重的原子，它有 i 个电子，它们本身的自旋轨道耦合作用将要变大很多，但由于各个电子之间的距离会变得越来越大，使它们之间的磁相互作用（包括前面讨论的 H'_{ls} 和 H_{ss}）却不会有太大的变化。因此对较重的原子，电子各自的自旋轨道相互作用是主要的，这时 H'_{ls} 和 H_{ss} 都可忽略。

但各个电子还有静电相互作用，包括非中心作用，加起来原子体系的总哈密顿算符可写成

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} + V_i(r_i) \right] + \left[\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} - \sum_i V_i(r_i) \right] + \sum_i \xi(r_i)\, \boldsymbol{l}_i \cdot \boldsymbol{s}_i$$

共三部分,第一部分是中心力场中的哈密顿算符,第二部分是电子间静电作用中非中心力场部分,第三部分是磁性相互作用。在中心力场近似下,后两部分相对第一部分是微扰项而忽略掉,实际情况还必须考虑它们,对中心力场近似作修正,但根据两者之间大小的不同,有不同的处理方法,典型的有三种:

(1) LS 耦合

这是静电相互作用中的非中心力场部分远大于磁性相互作用的情况。较轻的原子一般属于此类,这在前面第一节已详细讨论过,LS 耦合又叫罗素—桑德斯耦合。先略去 $\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i$ 项部分,哈密顿算符为

$$\hat{H}=\sum_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right]+\sum_{i>j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{2.4.1}$$

各个电子的 $\boldsymbol{l}_i$ 和 $\boldsymbol{s}_i$ 由于静电非中心力作用而分别耦合成 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$

$$\boldsymbol{L}=\sum\boldsymbol{l}_i,\qquad \boldsymbol{S}=\sum\boldsymbol{s}_i \tag{2.4.2}$$

不同的 L 和 S 能级分开,L、S、M_L、M_s 都与哈密顿量对易,是好量子数,于是能级按谱项 ^{2S+1}L 划分。$\boldsymbol{L}$、$\boldsymbol{S}$ 再耦合成总 $\boldsymbol{J}$

$$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S},\qquad J=L+S,L+S-1,\cdots,|L-S| \tag{2.4.3}$$

J 和 M_J 也是好量子数,而且各个 L、S 相同而耦合成不同 J 的能级是简并的。如果再考虑自旋轨道磁相互作用,不同 J 能级的简并解除,能级按不同的 J 而有精细分裂。

在 LS 耦合中,能级次序的洪德定则和能级间隔的朗德定则成立,另外,电偶极允许跃迁满足选择定则 $\Delta S=0,\Delta L=0,\pm1,\Delta J=0,\pm1(0\rightarrow0$ 除外$),\Delta M_J=0,\pm1($当 $\Delta J=0$ 时,$0\rightarrow0$ 除外$)$。

当然,在电偶极允许跃迁中,由于辐射光子的角动量为 $1\hbar$,由式(2.1.15),宇称守恒要求各种耦合情况均满足选择定则

$$\Delta\left(\sum l_i\right)=\pm1 \tag{2.4.4}$$

式中 l_i 是未满壳层电子的轨道角动量。通常是单电子跃迁,只涉及那个跃迁电子的轨道角动量,选择定则变为

$$\Delta l=\pm1 \tag{2.4.5}$$

(2) jj 耦合

这是静电相互作用中的非中心力场部分远小于磁性相互作用的情况。较重以及较高激发态的原子以及离子一般属于此类,这是因为重元素内层电子多,电子云贯穿效应强,Z^* 大,自旋轨道耦合磁作用增加很快;高激发态电子距原子实远,电

子之间相距也远，静电非中心力减小。这时先略去静电作用中非中心力场部分，哈密顿算符为

$$\hat{H}=\sum_i\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+V_i(r_i)\right]+\sum_i\xi(r_i)\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{s}_i \tag{2.4.6}$$

电子的 $\boldsymbol{l}_i$ 和 $\boldsymbol{s}_i$ 由于自旋轨道耦合磁作用而先耦合成 $\boldsymbol{j}_i$

$$\boldsymbol{j}_i=\boldsymbol{l}_i+\boldsymbol{s}_i \tag{2.4.7}$$

j_i 都是好量子数，于是能级按 $j_1,j_2,\cdots$ 分。各个 $\boldsymbol{j}_i$ 再耦合成总 $\boldsymbol{J}$

$$\boldsymbol{J}=\sum\boldsymbol{j}_i \tag{2.4.8}$$

J、M_J 也是好量子数，而且各个 j_i 相同而耦合成不同 J 的能级是简并的。如果再考虑较弱的静电非中心力作用，不同 J 能级的简并被解除而产生精细分裂。

前面以及大学原子物理中 LS 耦合用得较多，不再多讲，这儿着重介绍一下 jj 耦合。在双电子组态时，原子态常表示为 $(j_1,j_2)_J$。例如 s、p 电子分别有 $j_1=1/2$ 和 $j_2=3/2$、$1/2$，因此 sp 组态有 $(1/2,3/2)_{1,2}$、$(1/2,1/2)_{0,1}$ 四个原子态。它们形成的原子态由于自旋轨道耦合很强，$(1/2,3/2)$ 与 $(1/2,1/2)$ 分得很开，弱的 jj 耦合分得较小，形成两对能级：$(1/2,1/2)_0$，$(1/2,1/2)_1$ 和 $(1/2,3/2)_1$，$(1/2,3/2)_2$。pp′ 组态有 $(3/2,3/2)_{0,1,2,3}$、$(1/2,3/2)_{1,2}$、$(3/2,1/2)_{1,2}$ 和 $(1/2,1/2)_{0,1}$ 共10个原子态。对于多个电子的组态像 LS 耦合情况一样，使用母项分支方法，能级由去掉耦合最弱的一个电子后所剩下的 $Z-1$ 个电子所形成的母项的量子数 J'，新加电子的量子数 j 及总 J 表示，即 $(J',j)_J$。对等效电子组态，要考虑不相容原理，由于电子的 n_i 和 l_i 相同，故 j_i 和 m_{ji} 不能完全相同。例如，p^2 等效电子组态就不能有上述 10 个原子态，它的 $(3/2,3/2)$ 中 $j_1=j_2$，因此一定不能 $m_{j1}=m_{j2}$。其中 $J=1$ 中有 $m_{j1}=m_{j2}=1/2$ 或 $-1/2$，$J=3$ 中 $m_{j1}=m_{j2}=3/2$ 或 $-3/2$，它们均不能存在。另外，$(1/2,3/2)_{1,2}$ 与 $(3/2,1/2)_{1,2}$ 只是两个电子交换，由全同性原理不可区分，也只能存在一个。$(1/2,1/2)$ 中 $j_1=j_2$，$J=1$ 中 $m_{j1}=m_{j2}=1/2$ 或 $-1/2$，泡利原理限制不能存在，只有 $(1/2,1/2)_0$。因此，对 $2p^2$ 等效电子组态，所能具有的原子态只是 $(3/2,3/2)_{0,2}$，$(1/2,3/2)_{1,2}$ 和 $(1/2,1/2)_0$ 共 5 个，而不是 10 个。考虑到不同的磁量子数 m 亚能态，它具有的原子态总数为 $1+5+3+5+1=15$ 个，而不是 pp′ 的 36 个原子态。

满足电偶极允许跃迁的 jj 耦合的选择定则有 $\Delta J=0,\pm1$（$0\to0$ 除外），$\Delta M_J=0,\pm1$（当 $\Delta J=0$ 时，$0\to0$ 除外），$\Delta j=0,\pm1$（如 $\Delta j_1=0$，$\Delta j_2=0,\pm1$，或反之）。

(3) $J'l$ 耦合

在上述 jj 耦合中的多电子组态情况中提及使用母项分支方法，给出母项量子

数 J' 和最后一个电子的量子数 j，在那儿由于自旋轨道耦合作用很强，最后那个电子的 l 和 s 已耦合成了 j，因而再 jj 耦合成 $(J',j)_J$ 谱项。

在存在母项原子实情况下，如果最后一个电子的自旋轨道耦合作用很弱，而且这个电子与原子实之间与自旋取向有关的静电作用（即交换效应）也很弱，则这个电子的自旋取向对原子能级的影响是很小的。在这种情况下，除这个电子自旋 s_i 外的其他角动量耦合成 $\boldsymbol{K}$，即

$$\boldsymbol{J}' + \boldsymbol{l}_i = \boldsymbol{K}$$

$$K = J' + l_i, J' + l_i - 1, \cdots, |J' - l_i| \tag{2.4.9}$$

K 是好量子数，能级按 K 分开。最后 $\boldsymbol{K}$ 与 $\boldsymbol{s}_i$ 耦合成总角动量 $\boldsymbol{J}$

$$\boldsymbol{K} + \boldsymbol{s}_i = \boldsymbol{J}, \quad J = K \pm 1/2 \tag{2.4.10}$$

这叫做 $J'l$ 耦合，谱项记作 $[K]_J^P$。

由于 s_i 的作用很弱，不同 K 能级之间距离较大，而 $J = K \pm 1/2$ 两能级之间裂距较小，能级成对排布，这是 $J'l$ 耦合的一个特征。在 jj 耦合中仅对二电子中一个是 s 电子时才有成对排列情况。$J'l$ 耦合的例子在下面惰性气体原子中会碰到，特别对 n 大、l 大的激发能级以及较重的原子更明显。

二、耦合的一般情况

上面三种情况都是特殊情况，实际上对两个电子情况有 4 个角动量在互相耦合，常常是发生不同耦合类型交叉混和，这时许多能态并不能归属于某一种典型耦合，使用某些量子数来表征并不确切。不过在实际应用时，人们仍不得不用某一组量子数来表征某态，例如，在 Moore 的书中仍用 LS 耦合的 L、S、J，我们需要注意。

事实上，我们可以从原子能级图上看到这种情况。例如，对同一族元素，随 Z 增大，基态和低激发态能级结构从靠近 LS 耦合类型变化到靠近 jj 耦合类型，这是由于各个电子自身的自旋轨道耦合作用逐渐变大的缘故。例如，ⅣA 族 C、Si、Ge、Sn、Pb 的第一电子激发组态 $np(n+1)$s 的原子态就具有显著的这种变化趋势。它们的能级如图 2.4.1 所示，它们的能级精细结构裂距数值在后面的表 2.5.2 中给出。C 原子是很典型的 LS 耦合，^{3}P 三重态间隔远小于 ^{3}P 与 $^1P_1$ 间隔，说明自旋轨道耦合作用远小于静电非中心力作用。三重态次序和间隔大致也服从 LS 耦合的洪德定则与朗德定则。随 Z 增大，三重态间隔逐渐变大，$^3P_2$ 与 $^3P_1$ 间隔相对 $^3P_1$ 与 $^3P_0$ 间隔也变大，而单态与三态的距离略变小，说明自旋轨道耦合磁作用变大，交换效应变化不大。到 Sn 和 Pb 原子，$^3P_0$ 与 $^3P_1$ 间隔和 $^3P_2$ 与 $^1P_1$ 间隔已经远小于 $^3P_2$ 与 $^3P_1$ 间隔，实际上这已经是典型的 jj 耦合了，4 个能级从下往上次序为 $(1/2,1/2)_0$、$(1/2,$

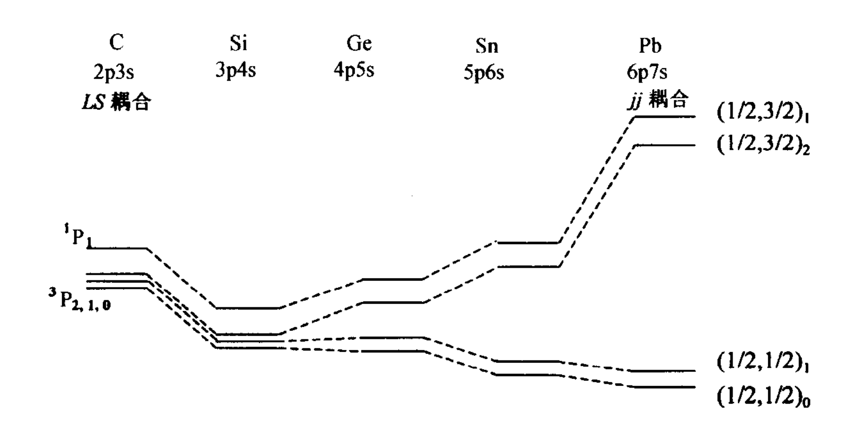


图 2.4.1　ⅣA 族原子的第一电子激发组态形成的原子能级精细结构

$1/2)_1$、$(1/2,3/2)_2$、$(1/2,3/2)_1$。要指出的是，自旋轨道耦合劈裂能由式(2.2.24)给出，与 Z^* 的 4 次方成正比，而静电非中心力造成的能级劈裂能由式(2.3.15)给出，与 Z^* 一次方成正比，因此，对这两个原子，随 Z 增大，由于电子轨道轨穿效应变大而使 Z^* 变大，从而使自旋轨道耦合磁作用远大于静电非中心力作用而成为典型的 jj 耦合。注意，这儿分成了两对能级不是($J'l$)耦合，而是 jj 耦合，这是因为有一个是 s 电子的缘故。

另一类例子出现在同一种原子的能级系列中。同一系列能级中，随 n 增大，能级就趋向于 jj 耦合。这是因为当两个电子中的一个电子趋向高激发态时，两个电子之间的静电相互作用迅速减小，静电非中心力也迅速减小。图 2.4.2 给出 Si 的 3pns 组态的 ^3P 与 ^1P 四个能级之间间隔随 n 的增加的变化情况，可以看出，随 n

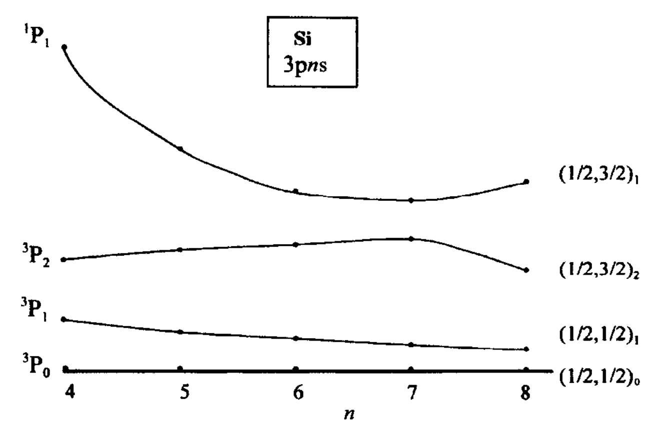


图 2.4.2　硅原子能级精细结构随主量子数的变化

增加，三重态$^3P_0$和$^3P_1$之间间隔逐渐变小，即自旋轨道耦合作用逐渐变小，但相对变化不算太大，而$^3P_2$与$^1P_1$间隔迅速变小，即二电子之间静电非中心作用随 r 增大迅速变弱，从而使弱的自旋轨道耦合作用变成主要的。Ne 的 $2p^5ns$ 也有同样情况，随 n 增加，$^3P_2$与$^3P_0$间隔几乎不变，$^1P_1$与$^3P_0$和$^3P_1$与$^3P_2$间隔迅速变小，变成了 jj 耦合情况。

三、组态相互作用[5]

以上讨论都是假设原子属于某一特定电子组态，即各电子有一定的 n、l 值，用这个组态的波函数作为基函数，各个组态之间独立无关，没有相互作用。实际上这只是一种近似，在原子的单个价电子低激发态情况下，因各电子组态的能量相差比较大，相互间作用很小，这个假设常常是成立的。但在原子高激发态或多个电子激发情况下，或在分子有多个电子振动激发态情况下，常有两个或多个组态形成的能级(如分子两个电子激发态中的两个振动能级)的能量相差不多的情况，这时我们必须考虑组态之间相互作用，实际的波函数是这两个组态波函数的叠加，称为组态相互作用 CI(configuration interaction)。一般情况下，组态相互作用不大，可用微扰方法求出。

对于一定的电子组态，不是所有其他组态对它都会有影响，除了能量相差不多的要求外，还必须是满足一定条件的组态才会对它有影响，这个条件的得到从理论上也是类似选择定则一样由 a、b 二组态构成的非对角矩阵元不为零的条件得到。由此可以得到能够发生相互作用的两个组态(或其中的原子态或能级)所应满足的条件为：

(a) 两组态的宇称相同，这由原子内部电磁相互作用宇称守恒要求得到；

(b) 因为总哈密顿量中只包含单电子与双电子算符，两组态中最多只能有两个电子的轨道量子数不同。如组态 d^5 与 d^2s^2p 间无相互作用，它们有 3 个电子的轨道量子数不同；

(c) 两组态有相同的 L 和 S 量子数；

(d) 两组态的能级的能量要相近，能量越相近的相互排斥越大。

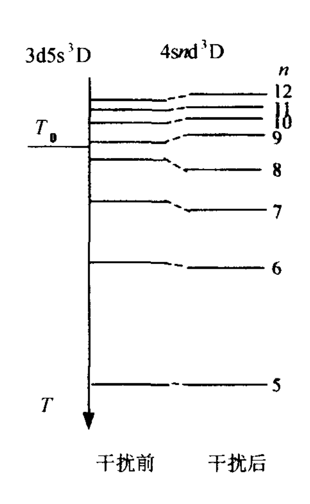
下面给出几种具体的相互作用类型。

(1) 谱项系列被扰动

某一类型电子组态的一个谱项系列受到另一电子组态某谱项的干扰。例如图 2.4.3 所示 CaI 的 $4snd\ ^3D$ 谱项系列受到 T_0 谱项 $3d5s\ ^3D$ 的干扰，这两个谱项满足上述三个选择定则：两者宇称均为偶；两个电子没有不同的轨道量子数；有相同的 $L=2$、$S=1$，因而能发生组态作用。干扰能级 T_0 在 4s8d 和 4s9d 之间，根据组态相互作用理论，相互作用的两个能级将彼此“排斥”，向相反方向移位。因此，$n\geqslant 9$ 的

能级向上移位，而 $n\leqslant 8$ 的能级向下移位，离 T_0 越近的能级影响越大，越远的影响越小。

如考虑精细结构，则除了上述谱项的重心位置移动之外，精细结构分裂也受到很大影响，如图 2.4.3 的右图所示。可见在 $n=9$ 附近，精细分裂反常地增大，朗德间隔定则也被破坏。



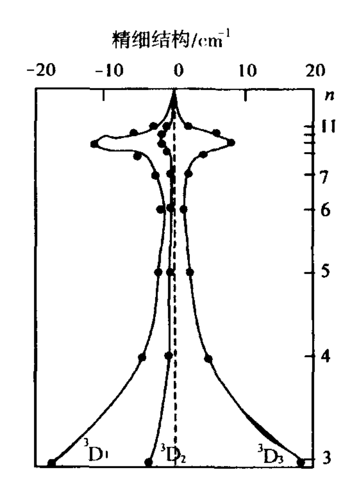


图 2.4.3　CaI 的 4snd ³D 谱项受干扰情况

在分子中不同电子态的振动能级间也可能存在组态作用而发生能级位移，例如，N_2 分子的 $b^1\Pi_u$ 电子态的 $\nu'=4$ 和 5 振动能级间隔由于 $c^1\Pi_u$ 的 $\nu'=0$ 和 $c'^1\Sigma_u^+$ 的 $\nu'=0$ 的影响而加大。

(2) 谱项系内部的组态相互作用

在一个谱项系内，主量子数不同的组态所形成的各个原子态的能量可能相近，因而它们之间可能出现相互作用。如 ArI 的 $3p^53d$ 与 $3p^54d$ 之间就有这种相互作用，结果使 $3p^53d\,^1P_1$ 位置下降，$3p^54d\,^1P_1$ 上升。

(3) 束缚态与连续态之间相互作用

一般来说原子中的连续态是束缚态的延续，每一束缚里德伯能级系列 nl 都有自己的连续态，当 $n\to\infty$ 时就达到电离限，过了电离限就是连续态，这时电子具有正的能量 E，从零到很大的值，且具有角动量 l，可以用 El 来表征。另外，分子的解离常常也有一段连续区。

但有时会出现自电离情况：某一能级系列中的束缚态 a 的能量处于另一系列中的连续态 b 的能量范围内，如果它们符合组态相互作用的条件就会发生相互作用而互相影响，两者波函数将要混合，使原来处于束缚态 a 的原子有一定的概率

处于连续态 b 而被电离,因此被激发到 a 能级的原子态称为自电离态。这种相互作用较为复杂,会使原来叠加在连续电离谱上的 a 峰的峰位和峰形发生变化,甚至还会出现谷。例如,跃迁到束缚态 a 是允许的,跃迁到连续态 b 是禁戒的,则电子首先被激发到 a 态,而后有一定的概率通过 b 态自电离,使 a 态寿命变短,谱线变宽。由于相互作用的能级彼此"排斥",a 峰的峰位将会有一点移动。如果跃迁到 a 是禁戒的,到 b 是允许的,则由于两态的彼此"排斥",连续谱在 a 峰附近的一个窄区域被排开而出现一个谷。如果两者都是允许跃迁,则两者干涉的结果使电离连续谱在 a 峰附近出现有峰有谷的法诺线形,峰位也有移动,这将在第四章详细讨论。

图 2.4.4 为 Ne 原子的内价壳层电子 2s 激发到 np 上形成自电离态 $2s2p^6(^2S_{1/2})np$ 的电子能量损失谱[13]。可以看到这个自电离态能级与 $2s^22p^5np$ 连续态不可能发生组态相互作用,因为两者宇称相反,但是能与 $2s^22p^5ns$ 或 $2s^22p^5nd$ 电子组态的连续态发生组态相互作用而形成自电离。由图上看,谱的峰形已变化了,出现谷部分,它是在这部位的分立态与电离态相互"排斥"使电离连续能级向两边位移而出现空白形成的。

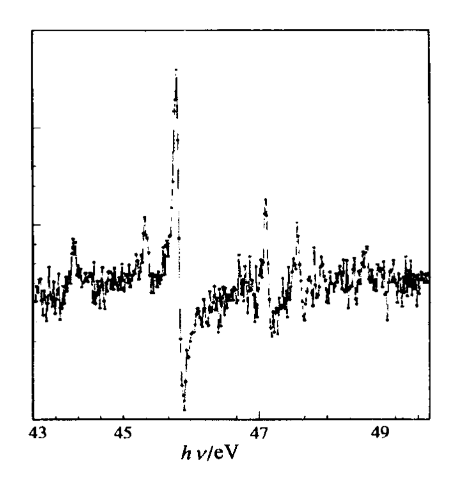


图 2.4.4 Ne 原子的内价电子跃迁的能量损失谱

四、跃迁类型和选择定则[24]

对于二能级系统,如果不考虑无辐射跃迁,实际上存在三种辐射跃迁过程:自发辐射即处于高能级 E_f 的原子自发地跃迁到低能级 E_i 而发出辐射 $h\nu = E_f - E_i$,受激辐射即处于高能级的原子被外来辐射感应跃迁到低能级而发出辐射 $h\nu$,吸收即处于低能级的原子吸收辐射 $h\nu$ 后跃迁到高能级。

光的吸收和受激辐射还可以用非相对论量子力学来处理,把它们当作是在电

磁场作用下原子在不同能级之间跃迁。但普通的量子力学已经很难解释自发辐射现象了,因为当原子在初始时刻处于某激发能级的定态上,如没有外界作用,原子的哈密顿量是守恒的,原子应该保持在该定态,电子不会跃迁到较低能级。因此,对这三种辐射跃迁的严格处理要用量子电动力学,像对兰姆移位和电子反常磁矩的解释一样,与零点能相联系的真空涨落电磁场造成了自发辐射。将原子和电偶极辐射场作为一个整体系统处理,用 $\boldsymbol{k}$ 表示辐射的波矢,ε 表示偏振态,$-e\boldsymbol{r}$ 是电偶极矩,如果系统处在有 $n_{k,\varepsilon}$ 个量子的初始态(用 i 标记)中,则单位时间内系统跃迁到有 $n_{k,\varepsilon}+1$ 个量子的终态(用 f 标记)的概率为

$$\lambda_{if} = \frac{e^2(E_i - E_f)^3}{3\pi\varepsilon_0 h^4 c^3}\left|\int\psi_f^* \boldsymbol{r}\psi_i \mathrm{d}\tau\right|^2(n_{k,\varepsilon}+1) \tag{2.4.11}$$

式中 $E_i - E_f = h\nu$,上式已对 $\boldsymbol{k}$ 和 ε 的各个方向取了平均,相当于原子与各向同性的非偏振辐射的相互作用。此概率包括两项之和,第一项对应于受激辐射概率,在通常光源作用下可以忽略,只有在强光场中才明显出现。第二项 $\frac{e^2(E_i - E_f)^3}{3\pi\varepsilon_0 h^4 c^3}\left|\int\psi_f^* \boldsymbol{r}\psi_i \mathrm{d}\tau\right|^2$ 对应于自发辐射概率,也即外界不存在辐射($n_{k,\varepsilon}=0$)时的辐射概率。

如果存在简并态,自发辐射的概率变为

$$\lambda_{if} = \frac{(E_i - E_f)^3}{3\pi\varepsilon_0 h^4 c^3}\sum\left|\int\psi_f^* \mid e\boldsymbol{r} \mid \psi_i \mathrm{d}\tau\right|^2 \tag{2.4.12}$$

$\sum$ 表示对末态 f 的所有跃迁概率求和,对初态 i 的所有跃迁概率求平均。

前面在讨论光谱时我们曾经给出了一些电偶极辐射的选择定则,现在我们以单电子原子为例来进一步讨论这些选择定则。

在不考虑自旋的情况下,原子能级用量子数 n、l 和 m 来表征。上能级 $i(n,l,m)$ 和下能级 $f(n',l',m')$ 之间的自发跃迁概率由式(2.4.12)确定:

$$\lambda_{if} = \frac{(E_i - E_f)^3}{3\pi\varepsilon_0 h^4 c^3}\left|\int\psi_{n'l'm'}^* \mid e\boldsymbol{r} \mid \psi_{nlm} \mathrm{d}\tau\right|^2 \tag{2.4.13}$$

对于库仑中心力场,波函数可以用球坐标表示

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)P_l^{|m|}(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \tag{2.4.14}$$

把 $\boldsymbol{r}$ 在球坐标中展开

$$\boldsymbol{r} = -\frac{1}{\sqrt{2}}r\sin\theta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi}\varepsilon_{+1} + r\cos\theta\varepsilon_0 + \frac{1}{\sqrt{2}}r\sin\theta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\varepsilon_{-1} \tag{2.4.15}$$

其中：$\varepsilon_{\pm 1} = m\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\boldsymbol{i} \pm i\boldsymbol{j})$，$\varepsilon_0 = \boldsymbol{k}$，$r = |x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j} + z\boldsymbol{k}|$。

m 量子数涉及跃迁矩阵元对角 ϕ 的依赖关系，它由下式给出

$$\int \psi^*_{n'l'm'}\boldsymbol{r}\phi_{nlm}\mathrm{d}\tau = a\varepsilon_{+1}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m'-1)\phi}\mathrm{d}\phi + b\varepsilon_0\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m')\phi}\mathrm{d}\phi + c\varepsilon_{-1}\int_0^{2\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(m-m'+1)\phi}\mathrm{d}\phi \tag{2.4.16}$$

式中 a、b、c 涉及对 r 和 θ 的积分。由于指数因子是 $\phi = 2\pi$ 的周期函数，因而对 $\phi = 0$到 2π 积分恒为 0，除非指数因子中的指数等于 0 时，对 ϕ 的积分才为 2π，不恒等于 0，因而得到电偶极辐射中 m 的选择定则为

$$\Delta m = m_k - m_i = 0, \pm 1 \tag{2.4.17}$$

只有满足其中之一条件，跃迁概率才不为 0。

l 量子数涉及跃迁矩阵元对角 θ 的依赖关系，由式(2.4.13)、式(2.4.14)和式(2.4.15)知道，矩阵元含 $\cos\theta P_l^{|m|}(\cos\theta)$和 $\sin\theta P_l^{|m|}(\cos\theta)$项，利用递推公式

$$\cos\theta P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{l+|m|}{2l+1}P_{l-1}^{|m|}(\cos\theta) + \frac{l-|m|+1}{2l+1}P_{l+1}^{|m|}(\cos\theta)$$

$$\sin\theta P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2l+1}\left[P_{l+1}^{|m|+1}(\cos\theta) - P_{l-1}^{|m|+1}(\cos\theta)\right]$$

代入积分，考虑 $m_i = m_k$ 或 $m_k \pm 1$，及缔合勒让德多项式的正交性(指数不一样的两个乘积为 0)，可以得到积分不为 0 的条件是

$$\Delta l = l' - l = \pm 1 \tag{2.4.18}$$

现在来考虑有自旋的情况，这时好的量子数是 l、s、j、m。如果原子从总角动量量子数为 j_i 的初态辐射跃迁到j_f 终态，偶极辐射出的一个光子所带走的角动量为 1h，根据角动量相加定律，有

$$\Delta j = j_i - j_f = 0, \pm 1 \tag{2.4.19}$$

磁量子数 m 的选择定则仍为式(2.4.17)所给的 $\Delta m = 0, \pm 1$。

在特殊情况下，当初态和终态的总角动量均为 0，即 $j_f = j_i = 0$ 时，显然不可能满足角动量守恒原理，因而这种跃迁是绝对禁止的。

用量子力学同样可以导出多电子原子的 LS 耦合和 jj 耦合的选择定则。

上面讨论的选择定则是对电偶极辐射而言的，不满足这些选择定则的二能级是严格禁戒电偶极辐射的。现在来讨论其他种辐射。电动力学中用推迟矢势 $\boldsymbol{A}$

描述辐射的光子，求解电磁波的推迟矢势 $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r})$ 的解中含有一项 $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\propto\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}$，其中，$\boldsymbol{J}$ 是具有一定频率运动的带电粒子形成的电流密度，它与电荷密度由电荷守恒定律相联系；$\boldsymbol{r}$ 为辐射源点到观测点的距离，$\boldsymbol{r}'$ 为辐射源上取的原点到辐射源点的距离，它们之间有关系 $\boldsymbol{r}=\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}'$，$\boldsymbol{R}$ 为辐射源上取的原点到观测点的距离；$\boldsymbol{k}$ 是电磁波的波矢，$k=2\pi/\lambda$，λ 为波长。在原子分子的电子跃迁产生的辐射问题中，场源（电荷和电流）分布的线度量级为 $r'\approx1\times10^{-8}\,\mathrm{cm}$，辐射光子波长为 500nm 的 $k\approx1\times10^{5}\,\mathrm{cm}^{-1}$，因而 $r'\ll\lambda$，$kr'\ll1$，可有展开式

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}=\boldsymbol{J}(\boldsymbol{r}')\left[1-\mathrm{i}\,\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'+\frac{1}{2!}(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}')^{2}-\cdots\right]\tag{2.4.20}$$

此展开式中第一项对应于矢势中含有电荷分布产生的电偶极矩，即(2.4.13)式中积分号内的 $e\boldsymbol{r}$，相应的辐射就是前面讨论的电偶极辐射（用 $E1$ 表示）。第二项包含两部分，分别含有来源于电荷运动的电流产生的磁偶极矩和电荷分布产生的电四极矩，相应的辐射是磁偶极辐射（$M1$）和电四极辐射（$E2$）。第二项之后还有磁四极辐射（$M2$）和电八极辐射（$E3$）等。我们把除电偶极辐射之外的辐射称为禁戒辐射。注意，这儿的禁戒指的是对电偶极辐射禁戒，它可以通过其他种辐射跃迁，只是跃迁概率比电偶极辐射小很多。

量子电动力学计算表明，原子序数为 Z 的类氢离子的磁偶极跃迁的跃迁概率与电偶极跃迁概率之比为

$$\frac{\lambda_{m1}}{\lambda_{E1}}\approx\frac{1}{c^{2}}\left|\frac{\mu}{e\boldsymbol{r}}\right|^{2}\approx\left(\frac{Z\mu_{\mathrm{B}}}{ea_{0}c}\right)^{2}=\left(\frac{Z\alpha}{2}\right)^{2}\approx10^{-5}\tag{2.4.21}$$

式中，$e\boldsymbol{r}$ 为电偶极矩，μ 为磁偶极矩，α 为精细结构常数。

电四极跃迁的跃迁概率与电偶极跃迁概率之比为

$$\frac{\lambda_{E2}}{\lambda_{E1}}\approx\frac{3}{40}\left(\frac{\omega r}{c}\right)^{2}=\frac{3}{40}\left(\frac{Z\alpha}{2}\right)^{2}\approx10^{-6}\tag{2.4.22}$$

由此可见，在原子分子物理涉及电磁相互作用的跃迁中，磁偶极和电四极跃迁概率比电偶极跃迁概率小很多。如果二能级满足上述选择定则，它们之间的电偶极跃迁是允许的，电偶极辐射是主要的，磁偶极和电四极跃迁可以忽略不考虑，它们对能级寿命、宽度影响很小。只有当电偶极跃迁是禁戒的情况下，才要考虑磁偶极和电四极跃迁，这样的能级预计寿命在 10^{-3} 秒量级或更长，因此称为亚稳能级。例如，以前讨论的氦原子的 $2\,^{3}\mathrm{S}_{1}$ 态即为亚稳能级，从 $2\,^{3}\mathrm{S}_{1}\rightarrow1\,^{1}\mathrm{S}_{0}$ 跃迁为禁戒跃迁，通常情况下气体密度较大，由于碰撞退激发很难观测到禁戒辐射，而在地球极光、大气上层、日冕以及气体星云中常常能观测到禁戒辐射。

以前所给的选择定则都是对单光子跃迁中的电偶极辐射而言的。磁偶极辐射

和电四极辐射也有稍微不同的选择定则，它们被列在表 2.4.1 中。表中前三个选择定则在不考虑核自旋条件下是严格成立的，它们是从普遍的对称性和守恒定律导出的。在量子电动力学中偶极辐射、四极辐射和八极辐射对应于总角动量量子数 $j=1,2$ 和 3 的光子场，在中心力场情况，总角动量 $\boldsymbol{j}$ 由光子的内禀角动量即自旋 $\boldsymbol{s}$ 和轨道角动量 $\boldsymbol{l}$ 相加而成。由角动量守恒定律 $\boldsymbol{J}_i=\boldsymbol{j}+\boldsymbol{J}_f$，对初、末态确定的跃迁 $J_i\rightarrow J_f$，可以得到发射的光子可能带走的角动量为

$$j=|\boldsymbol{J}_i-\boldsymbol{J}_f|=|J_i-J_f|,\ |J_i-J_f|+1,\cdots,\ |J_i+J_f| \tag{2.4.23}$$

由于跃迁概率随跃迁多极次 j 增加而迅速减少，一般情况下只有最小极次 $j=|J_i-J_f|$的辐射才能出现。如果它被禁戒，则可出现下一极次的辐射，实际上能够看到的混合辐射只有 $M1+E2$ 和 $M2+E3$。对一定的多极辐射场 j，原子分子初态和末态之间可能取的角动量差为

$$\Delta J=\pm j,\ \pm(j-1),\cdots,0 \tag{2.4.23a}$$

这就导致定则 1。注意，$\Delta J=0$ 以及 $0\rightarrow0$ 跃迁也能存在，称为单极跃迁，实际上它不能发射光子，原子分子只能通过电子碰撞或其他无辐射方式跃迁。定则 2 来自原子波函数相对量子化轴的角对称性质。

定则 3 来自宇称守恒。电偶极辐射的宇称可以由式(2.4.12)得到，电偶极矩 $e\boldsymbol{r}$ 在空间反演下变号，因此电偶极辐射光子的宇称为奇，$P_r=-1$，由于宇称守恒，初态和末态波函数的宇称必须改变。由式(2.4.20)可知，磁偶极和电四极辐射由展开式第二项贡献，要多乘一项 $-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'$，因而磁偶极和电四极辐射光子的宇称相对电偶极辐射光子的宇称要变号，即宇称为偶，$P_r=1$，由于宇称守恒，初态和末态波函数的宇称应不变。由此可以得到电多极辐射和磁多极辐射的宇称，以及原子分子初态和末态宇称 P_f 和 P_i 与光子角动量有如下关系

$$\begin{aligned} P_r=P_f/P_i&=(-1)^j \qquad 对\ Ej \\ &=(-1)^{j+1} \qquad 对\ Mj \end{aligned} \tag{2.4.24}$$

后三个选择定则是近似成立的。定则 4 只对所涉及的每个态都能用单一电子组态描述才成立，定则 5 和定则 6 适用于多电子原子的 LS 耦合。

在§1.5 氢原子钟中所用的氢原子基态 $1\,^2S_{1/2}$ 的两条超精细劈裂能级之间的跃迁是磁偶极辐射的一个例子，它们的所有量子数都满足磁偶极辐射的选择定则，定则 3 和定则 4 使电偶极辐射禁戒。

上述几种跃迁过程均只涉及一个光子的辐射，事实上还存在多光子辐射和吸收过程。对于最简单的同时辐射出两个光子的双光子辐射过程，两个光子角动量的耦合方式满足角动量守恒，它们的能量之和等于初态和末态的能量差

表 2.4.1　原子光谱中单光子跃迁的选择定则

定则	电偶极跃迁 $E1$	磁偶极跃迁 $M1$	电四极跃迁 $E2$
1	$\Delta J=0,\pm1$ $(0\nleftrightarrow0)$	$\Delta J=0,\pm1$ $(0\nleftrightarrow0)$	$\Delta J=0,\pm1,\pm2$ $(0\nleftrightarrow0,\frac{1}{2}\nleftrightarrow\frac{1}{2},0\nleftrightarrow1)$
2	$\Delta M=0,\pm1$	$\Delta M=0,\pm1$	$\Delta M=0,\pm1,\pm2$
3	宇称改变	宇称不变	宇称不变
4	有单电子跃迁 $\Delta l=\pm1$	无电子跃迁 $\Delta l=0,\Delta n=0$	有或无单电子跃迁 $\Delta l=0,\pm2$
5	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$	$\Delta S=0$
6	$\Delta L=0,\pm1$ $(0\nleftrightarrow0)$	$\Delta L=0$	$\Delta L=0,\pm1,\pm2$ $(0\nleftrightarrow0,0\nleftrightarrow1)$

$$h\nu_1 + h\nu_2 = E_i - E_f \tag{2.4.25}$$

双光子跃迁概率与电偶极跃迁概率之比为

$$\frac{\lambda_{2\gamma}}{\lambda_{E1}} \approx \alpha\left(\frac{\omega r}{c}\right)^2 \approx \alpha(ka_0)^2 \approx \alpha\left(\frac{Z\alpha}{2}\right)^2 \approx 10^{-7} \tag{2.4.26}$$

也即比磁偶极跃迁概率还小两个量级。只有当电偶极、磁偶极和电四极跃迁均为禁戒时,双光子跃迁过程才能显示出来。例如,从氢的 $2\,^2S_{1/2}$ 亚稳能级到 $1\,^2S_{1/2}$ 基态的跃迁就属于这种情况,它们的 $\Delta l=0$ 给出禁戒电偶极跃迁,$\Delta n=1$ 给出禁戒磁偶极跃迁,$\Delta J=0(1/2\rightarrow1/2)$ 给出禁戒电四极跃迁。虽然由于兰姆移动,$2\,^2P_{1/2}$ 能级低于 $2\,^2S_{1/2}$,但由于它们的能量差太小,由式(2.4.12)可知,电偶极跃迁概率与能量的三次方成正比,因而数值很小,可以忽略。因此可以利用氢来研究 $2\,^2S_{1/2}$ 和 $1\,^2S_{1/2}$ 之间的双光子跃迁过程。同样,氦的 $2\,^1S_0$ 到基态 $1\,^1S_0$ 也不能进行电和磁的单光子跃迁,它们之间主要的是双光子跃迁过程。现在经常利用功率较大的可调频率激光器来研究双光子和多光子跃迁等稀有过程。

§2.5　ⅣA 族和 0 族惰性气体原子

一、ⅣA 族原子

ⅣA 族包括以下原子

碳　$_6C\,(1s^22s^22p^2)$

硅　$_{14}Si(KL3s^23p^2)$

锗 $_{32}Ge(KLM4s^2 4p^2)$

锡 $_{50}Sn(KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2)$

铅 $_{82}Pb(KLMN5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2)$

它们的基态为两个等效p电子，遵从LS耦合。我们来讨论两个等效p电子组态np^2如何形成可能的谱项和原子态。首先列出表2.5.1。横坐标为M_S，纵坐标为M_L，括号内为二电子各自的m_l和m_s值，1、0、-1表示每个电子的m_l值，+、-分别表示$m_s=+1/2$与$-1/2$，各个电子的m_l或m_s值相加即得M_L或M_S。因此每个电子可有6个不同态，表中给出两个电子的各种m_l，m_s值的可能组合，共36种状态。如(1^+1^-)表示第一个电子m_l和m_s为1与+1/2，第二个电子为1和-1/2，所以合成的$M_L=2$，$M_S=0$。如果不是等效电子组态，则这36种态均可能形成，分属于^1S、^1P、^1D、^3S、^3P和^3D六个谱项。但对等效电子组态，表2.5.1中的(1^+1^+)，(1^-1^-)，(0^+0^+)，(0^-0^-)，$(-1^+\ -1^+)$和$(-1^-\ -1^-)$这六个态是两个电子的4个量子数全相同，泡利原理不允许存在。每一列中并排写的两个态(其中一个是圆括号)是二个全同粒子态，不可区分。例如第一行中，1号电子的$m_l=1$、$m_s=1/2$，2号电子的$m_l=1$、$m_s=-1/2$的态$[1^+1^-]$，与1号电子的$m_l=1$、$m_s=-1/2$，2号电子的$m_l=1$、$m_s=1/2$的态(1^-1^+)只是相当于交换了位置，由微观粒子的全同性原理，这两个态不可区分，完全等同，为一个态。这样就剩下方括号内15个态。

表2.5.1 两个p电子可能形成的原子态

M_L \ M_S	1	0	-1
2	(1^+1^+)	$[1^+1^-]$,(1^-1^+)	(1^-1^-)
1	$[1^+0^+]$,(0^+1^+)	$[1^+0^-]$,(0^-1^+), $[1^-0^+]$,(0^+1^-)	$[1^-0^-]$,(0^-1^-)
0	(0^+0^+),$[-1^+1^+]$,$(1^+\ -1^+)$	$[1^+\ -1^-]$,(-1^-1^+),$[0^+0^-]$, (0^-0^+), $[1^-\ -1^+]$,(-1^+1^-)	(0^-0^-),$[-1^-1^-]$,$(1^-\ -1^-)$
-1	$[0^+\ -1^+]$, (-1^+0^+)	$[0^+\ -1^-]$,(-1^-0^+),$[0^-\ -1^+]$,(-1^+0^-)	$[-1^-0^-]$, $(0^-\ -1^-)$
-2	$(-1^+\ -1^+)$	$[-1^+\ -1^-]$,$(-1^-\ -1^+)$	$(-1^-\ -1^-)$

用图2.5.1所示Slater图表示法求谱项和原子态，横坐标为M_S，纵坐标为M_L，圈内数字为该M_L和M_S态的态数目。由上表可得各态数分布如图2.5.1(a)。这15个态中，M_L最大的是$M_L=2$、$M_S=0$，由于$M_L=2$的态中不存在$M_S=\pm1$的态，S只能为0。属于^1D谱项($L=2$，$S=0$)。^1D谱项的$M_S=0$、$M_L=\pm2$、±1、0，如图

2.5.1(b)所示。从(a)减去(b)后剩余的态显然是^{3}P 和^{1}S 谱项,如图(c)和(d)。它们的态数为 9 和 1,与$(2L+1)(2S+1)$符合。因此,np^2 等效电子组态形成的原子态为三重态$^3P_{0,1,2}$和单重态$^1D_2$、$^1S_0$,满足洪德定则,^{3}P 能级最低,^{1}S 能级最高。二个 p 电子小于半满支壳层数 3,为正常次序,$^3P_0$能级最低。

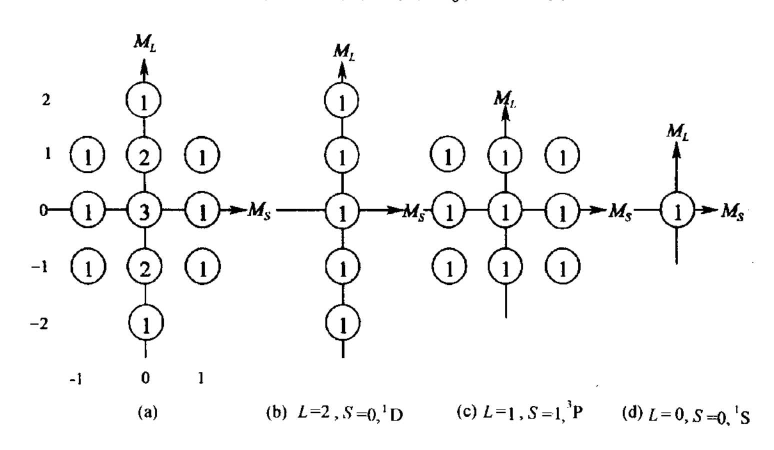


图 2.5.1 图解法求 np^2 电子组态形成的原子态

在这儿可以用前面给出的氢原子波函数来解释洪德定则。对原子 p 轨道,有三种波函数态 Y_{1+1}, Y_{10}和 Y_{1-1},或者是 p_x, p_y 和 p_z 态。在ⅣA 族或下节ⅤA 族原子情况,有两个或三个电子处于同一 np 轨道,根据能量最低原理,这些电子必须分别处在不同的 p 态才能使电子云重叠得最少,即电子间距最远,因而斥力最小,斥力引起的能量增加最少。这样的 3 个不同的 p 态耦合的总轨道角动量 L 值最大。

第一个激发的电子组态为 np(^{2}P)$(n+1)$s,能形成的原子态为$^3P_{0,1,2}$和$^1P_1$。上节已经给出它们的相对能级间隔,指出 C 和 Si 还是明显的 *LS* 耦合,^{3}P 的三条能级间隔远小于^{3}P 与^{1}P 差,Sn 和 Pb 已明显是 *jj* 耦合,随 Z 增加逐渐过渡。ⅣA 族原子的电离能、第一激发能和第一激发态精细结构裂距见表 2.5.2。

表 2.5.2 ⅣA 族原子的电离能、第一激发能和第一激发态精细结构裂距(eV)

原子	C	Si	Ge	Sn	Pb
电离能	11.268	8.151	7.885	7.344	7.417
第一激发能	7.483	4.393	4.674	4.295	4.334
$^3P_1-^3P_0$	0.002 4	0.009 6	0.031	0.034	0.041
$^3P_2-^3P_1$	0.005	0.024	0.176	0.461	1.600
$^1P_1-^3P_2$	0.197	0.129	0.112	0.078	0.155

往上的电子组态为 $np(n+1)p$,这是非等效电子组态,几种原子态都能存在,它们是$^3D_{1,2,3}$、$^3P_{0,1,2}$、$^3S_1$、$^1D_2$、$^1P_1$和$^1S_0$。它们大致与 $np(n+1)s$ 情况相同,轻的 C 和 Si 原子属于 LS 耦合,三重态$^3D_{1,2,3}$和$^3P_{0,1,2}$分裂间隔较小,自旋轨道耦合作用较小,不同 S 和 L 的谱项分开较大。三重态不同 J 分裂的能级次序是 J 小的低。但已不是^3D最低,而是^1P态最低,C 原子的次序为^1P、$^3D_{1,2,3}$、$^3S_1$、$^3P_{0,1,2}$、$^1D_2$和$^1S_0$。Si 原子以后,^3P低于^3S,其他不变。图 2.5.2 给出碳原子的能级图。在这里^1P能级次序不遵从洪德定则而下降很多,这是因为二个 p 电子在不同的壳层,相距较远,静电非中心力作用减少很多,已不是典型的 LS 耦合,因而破坏洪德定则。

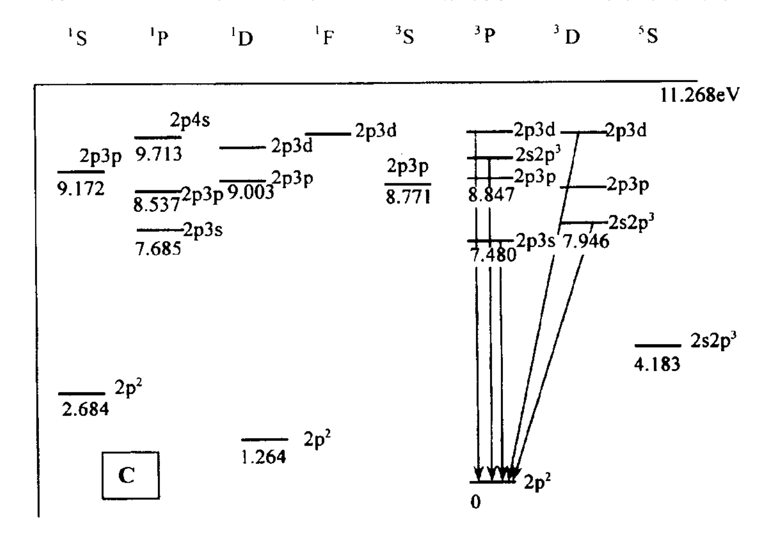


图 2.5.2 碳原子能级图

再往上的电子组态是 $np(n+1)d$,原子态次序为$^1D_2^0$、$^3F_{2,3,4}^0$、$^3D_{1,2,3}^0$、$^1F_3^0$、$^1P_1^0$、$^3P_{2,1,0}^0$,它们与 $np(n+1)p$ 有相似的地方,三重态裂距仍很小,自旋轨道相互作用较小,能级次序也是单重态中间的$^1D_2^0$下降很多。

显然价电子 np 跃迁到 ms 和 md 的是允许跃迁。但考虑选择定则 $\Delta S=0$、$\Delta L=0,\pm1$ 的限制,只有 $2p3s\,^3P$、$2p3d\,^3P$ 和 $2p3d\,^3D$ 是到基态的电偶极允许跃迁。如 C 和 Si 的电离能分别为 11.268 和 8.151eV,第一条允许跃迁(到 $np(n+1)s\,^3P$)能量为 7.483 和 4.393eV,见表 2.5.2。

ⅣA 族原子与ⅢA 族原子相似的一点是内价电子 ns 可以激发到 np 而形成较低的激发态。例如,C 原子的 $2s2p^3$ 电子组态可以形成一系列谱项,$2p^3$ 为等效电子组态,下节要给出,它能形成的谱项为$^4S^0$、$^2D^0$、$^2P^0$,它们与 2s 耦合得到自旋平行的原子态$^5S_2^0$、$^3D_{3,2,1}^0$和$^3P_{2,1,0}^0$,以及自旋反平行的原子态$^1D_2^0$、$^3S_1^0$ 和$^1P_1^0$,前者能量低,后

者能量高，甚至能量超过电离能。对 C 原子来说，$2s2p^{3\,5}S_2^0$ 能级能量比 $2s^22p3s$ 中最低的 $^3P^0$ 还要低，$2s2p^{3\,3}D^0$ 能级介于 $2s^22p3s$ 与 $2s^22p3p$ 形成的能级之间，而 $2s2p^{3\,3}P^0$ 则介于 $2s^22p3p$ 与 $2s^22p3d$ 形成的能级之间。也就是说由于有 3 个 p 电子在同一主壳层，$2s2p^3$ 电子组态中静电非中心力造成的 S、P、D 态分裂能量是很大的。从基态到 $2s2p^{3\,5}S$ 是禁戒跃迁($\Delta S=1$)，到 $2s2p^{3\,3}D$ 和 ^3P 是允许跃迁。至于 Si 原子，由于电离能减少，因而电离限下只有 $3s3p^{3\,3}D$ 原子态。

二、0 族惰性气体原子

除氦外，其他惰性气体原子的最外层 p 支壳层都是满的 6 个 p 电子，它们的电子组态为

氖 $_{10}Ne(1s^22s^22p^6)$

氩 $_{18}Ar(KL3s^23p^6)$

氪 $_{36}Kr(KLM4s^24p^6)$

氙 $_{54}Xe(KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^6)$

氡 $_{86}Rn(KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^6)$

惰性气体最外层 6 个 p 电子由于泡利不相容原理而占满了 $m_l=0,\pm1$ 和 $m_s=\pm1/2$ 所组成的六个态，各个电子具有的 m_l 和 m_s 是正和负成对出现，因而造成总和 $M_L=0$、$M_S=0$，因而 $L=0$、$S=0$、$J=0$，基态为 $^1S_0$ 态。

由于是满支壳层，电子云是球形，该壳层上一个 p 电子被同一壳层上其他 p 电子的屏蔽效应弱很多，电子云贯穿效应强，Z^* 比 1 大很多，该电子比ⅢA 和Ⅳ族 p 电子结合得更紧密，基态能级下降很低。第一激发态是一个 p 电子激发到上壳层的 $(n+1)s$ 轨道上，这时其他 p 电子的屏蔽效应较完整，但由于激发电子是 s 电子，电子云贯穿效应较大，能级向下有一定移动，因而第一激发能($np^{6\,1}S_0\rightarrow np^5(n+1)s\,[3/2]_2^0$)和电离能都很大，这是惰性气体原子的又一共同特点，如表 2.5.3 所示。

惰性气体的 np^5ml 激发电子组态形成的结构不属于 LS 耦合，偏离 LS 耦合比其他族原子大。即使是第一激发电子组态形成的 4 个态的能级间隔也有很大偏离，如表 2.5.3 所示，Ne 和 Ar 的四个能级间隔差异不太大，Kr、Xe 和 Rn 已经是两两成对了，而所有原子的第二激发电子组态的四个能级都是两两成对了。为了表示这种偏差，一般使用 $J'l$ 耦合，它的特点是能级成对出现。但对于原子序数 Z 较小的原子以及低激发态也不是典型的 $J'l$ 耦合，即 $J'l$ 耦合的不同 K 量子数的两组能级之间间距大多数并不比同一 K 而分裂成的 $J=K\pm1/2$ 二个能级差大很多，这是由于电子的自旋作用必须考虑。但由于能级往往成对出现，用 $J'l$ 耦合表示这

表 2.5.3 惰性气体原子的电离能、第一激发能和低 np^5ms 电子组态形成的原子态裂距(eV)

原子	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
电 离 能	21.565	15.760	14.000	12.130	10.748
第一激发能	16.671	11.624	10.033	8.436	6.772
$(n+1)s[3/2]_2{}^0-(n+1)s[3/2]_1{}^0$	0.052	0.075	0.117	0.121	0.170
$(n+1)s[3/2]_1{}^0-(n+1)s'[1/2]_0{}^0$	0.045	0.100	0.530	1.011	3.718
$(n+1)s'[1/2]_0{}^0-(n+1)s'[1/2]_1{}^0$	0.132	0.105	0.081	0.122	0.134
$(n+2)s[3/2]_2{}^0-(n+2)s[3/2]_1{}^0$	0.024	0.022	0.033	0.031	
$(n+2)s[3/2]_1{}^0-(n+2)s'[1/2]_0{}^0$	0.072	0.163	0.644	1.275	
$(n+2)s'[1/2]_0{}^0-(n+2)s'[1/2]_1{}^0$	0.019	0.014	0.007	0.010	

种 LS 耦合偏离还是很方便的,也有合理之处:剩下的5个等效 np 电子相互作用较强,很自然是 LS 耦合成 J,它们接近闭壳层,屏蔽好,$Z^*\approx1$,激发的 ml 电子的自旋轨道耦合作用比电子之间的静电非中心力作用小,它的轨道角动量 l 自然与 J' 耦合成 K,K 再与 ml 电子的 $s=1/2$ 耦合成 J。当 Z 大或 n、l 大时,电子自身的自旋轨道耦合作用相对更小,成为典型的 $J'l$ 耦合。如 Xe 和 Rn 原子的第一电子激发组态,以及各惰性气体的 $np^5(n+2)s$、np^5mf 组态,见表 2.5.3。注意碱金属原子的原子实为6个 np 电子,照理这种 $J'l$ 耦合更强,但 np^6 是满支壳层,L、S、J 均为0,不存在 $J'l$ 作用,只有相对较弱的电子自旋轨道作用,为 LS 耦合。

np^5 形成的 J' 是3/2和1/2,根据洪德定则为倒转次序,${}^2P^0_{3/2}$ 组态能级低,${}^2P^0_{1/2}$ 高。因此,惰性气体价电子电离能实际上有两个,分别电离到 $np^5\,{}^2P^0_{3/2}$ 和 $np^5\,{}^2P^0_{1/2}$,前者电离能小,后者大。能级分成两个系列:$np^5[{}^2P_{3/2}]ml$ 和 $np^5[{}^2P_{1/2}]ml$,记为 ml 和 ml',分别对应于 $J'=3/2$ 和 1/2 。

Ne 的第一激发态相当于 2p 电子激发到 3s 上,电子组态为 $2p^5({}^2P_{3/2})3s$ 和 $2p^5({}^2P_{1/2})3s$,$J'=3/2$ 和 1/2,K 分别为 3/2 和 1/2,J 分别为 2、1 和 0、1,形成的原子态记为 $3s[3/2]^0_{2,1}$ 和 $3s'[1/2]^0_{0,1}$。第二激发态为 2p→3p,形成的原子态为 $3p[1/2]_{1,0}$、$3p[5/2]_{3,2}$、$3p[3/2]_{1,2}$ 以及 $3p'[3/2]_{1,2}$、$3p'[1/2]_{1,0}$。然后是 2p→4s 形成的 $4s[3/2]^0_{2,1}$、$4s'[1/2]^0_{0,1}$ 以及 2p→3d 形成的 $3d[1/2]^0_{0,1}$、$3d[7/2]^0_{4,3}$、$3d[3/2]^0_{2,1}$、$3d[5/2]^0_{2,3}$、$3d'[5/2]^0_{2,3}$、$3d'[3/2]^0_{2,1}$。从能级间隔看,3d 形成的各对之间间隔 8.2、1.9 和 7.8meV 与对内间隔 1.8、0.2、3.6 和 0.2meV 之比同 3p 的比已大很多,明显地显露出 $J'l$ 耦合特征。而 Ar 的 4f 形成的各对之间间隔 2.3、2.7 和 2.5meV 已经远大于对内间隔 0.04、0.05、0.03 和 0.00meV,是典型的 $J'l$ 耦合。惰性气体氖原子的能级示意如图 2.5.3。

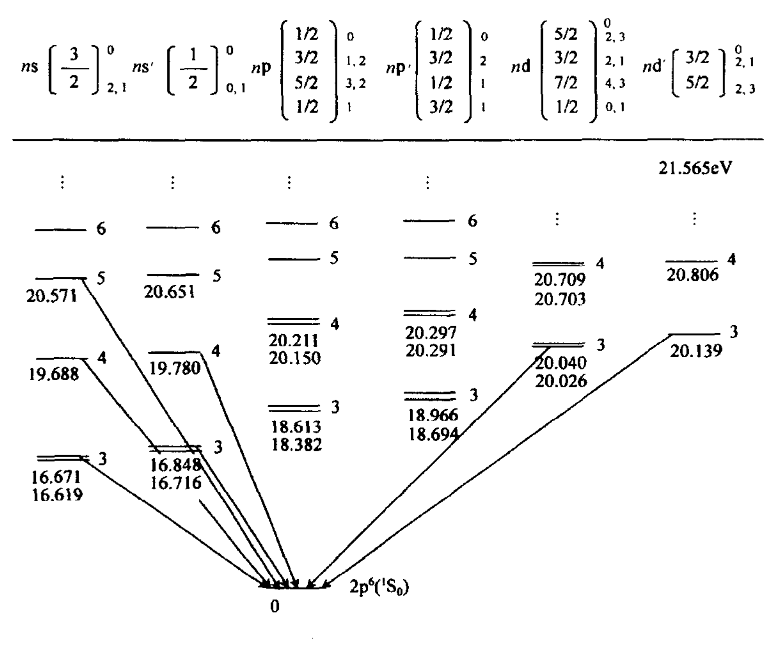


图 2.5.3　氖原子能级图

当然低 l 激发态如到 ms 与 mp 的电子组态实际上不是一种典型的耦合型式。如氖的第一激发态 $2p^5 3s$ 电子组态形成的 4 个原子态能量分别为 16.619,16.671,16.716 和 16.848eV,间隔分别为 0.052,0.045 和 0.132eV,总角动量分别为 2,1,0,1。如把它们看成 LS 耦合则为 $^3P_{2,1,0}$ 和 $^1P_1$,大致符合洪德定则,S 大的低,倒转次序,但不符合朗德定则。Ne 的第二激发态 $2p^5 3p$ 电子组态所形成的原子态,如看作 LS 耦合,则连洪德定则都不成立,LS 耦合已很不成功。因此可以说静电非中心力、自旋轨道耦合力、自旋自旋耦合力、静电交换力均需要考虑。

从基态 $np^{6}\,{}^1S_0$ 能够发生偶极允许跃迁的能级是这样一些。由宇称守恒,只能产生到 ms 和 md 电子组态的跃迁。从总角动量选择定则 $\Delta J = 0, \pm 1(0 \rightarrow 0$ 除外),则只能发生 $J = 0 \rightarrow 1$ 的跃迁,因此只能发生到 $ms[3/2]^0_1$、$ms'[1/2]^0_1$、$md[1/2]^0_1$、$md[3/2]^0_1$、$md'[3/2]^0_1$ 的跃迁,图中能级下边标的能量均是对 $J = 1$ 的能级。

§2.6　ⅤA、ⅥA 和ⅦA 族原子

一、ⅤA 族原子

ⅤA 族原子包括以下原子

氮 $_7N(1s^22s^22p^3)$

磷 $_{15}P(KL3s^23p^3)$

砷 $_{33}As(KLM4s^24p^3)$

锑 $_{51}Sb(KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^3)$

铋 $_{83}Bi(KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^3)$

它们的基态为三个等效电子组态 np^3，角动量耦合为 $S=1/2$ 和 $1/2,3/2,L=1;0,1,2$ 和 $1,2,3$。如果是3个非等效p电子，可生成^2S、^2P、^2D、^2F 和^4S、^4P、^4D、^4F 原子态。为要求出3个等效p电子所能形成的原子态，我们用分析 np^2 电子组态的同样方法来讨论。首先，列出3个p电子（$l=1,m_s=\pm1/2,m_l=\pm1,0$）的各种 m_l、m_s组合所能形成的 M_L、M_S态的情况，如表2.6.1所示。共有$\sum(2L+1)\cdot\sum(2S+1)=(7+5\times2+3\times3+1)(4+2\times2)=216$ 个态，这里 $L=2$ 的有两组，$L=1$ 的有三组，$S=1/2$ 的有两组，在算总态数时要把它们计算在内。这些态中包括6个三个电子全同的态，90个两个电子全同的态和120个三个电子全不同的态。不过表中已不列出电子交换位置的不可辨认全同态，在表中30个两个电子的 m_l和 m_s相同的态（圆括号）中每一个都有另两个全同粒子态未列入，表中20个三个电子的 m_l和 m_s全不同的态（方括号）中每一个都有另5个全同粒子态未列入。如在 $M_L=2$、$M_S=1/2$ 拦与圆括号全同的$(1^+0^-1^+)$和$(0^-1^+1^+)$态，以及与方括号全同的$[1^+0^+1^-]$、$[1^-0^+1^+]$、$[1^-1^+0^+]$、$[0^+1^+1^-]$和$[0^+1^-1^+]$态。表中圆括号内的是泡利原理限制必须去除的态，剩下方括号内的共有20个态，是允许存在的。

表2.6.1 3个p电子的各种 m_l、m_s组合所能形成的 M_L，M_S态

M_L \ M_S	3/2	1/2	-1/2	-3/2
3	$(1^+1^+1^+)$	$(1^+1^-1^+)$	$(1^+1^-1^-)$	$(1^-1^-1^-)$
2	$(1^+1^+0^+)$	$[1^+1^-0^+],(1^+1^+0^-)$	$[1^+1^-0^-],(1^-1^-0^+)$	$(1^-1^-0^-)$
1	$(1^+1^+-1^+)$, $(1^+0^+0^+)$	$[1^+1^--1^+],(1^+1^+-1^-)$ $[1^+0^+0^-],(1^-0^+0^+)$	$[1^+1^--1^-],(1^-1^--1^+)$ $[1^-0^-0^+],(1^+0^-0^-)$	$(1^-1^--1^-)$ $(1^-0^-0^-)$
0	$[1^+-1^+0^+]$, $(0^+0^+0^+)$	$[1^+-1^+0^-],[1^+-1^-0^+]$ $[1^--1^+0^+],(0^+0^+0^-)$	$[1^+-1^-0^-],[1^--1^+0^-]$ $[1^--1^-0^+],(0^+0^-0^-)$	$[1^--1^-0^-]$ $(0^-0^-0^-)$
-1	$(-1^+1^+-1^+)$, $(-1^+0^+0^+)$	$[-1^+-1^-1^+],(-1^+-1^+1^-)$ $[-1^+0^+0^-],(-1^-0^+0^+)$	$[-1^+-1^-1^-],(-1^--1^-1^+)$ $[-1^-0^+0^-],(-1^+0^-0^-)$	$(-1^--1^-1^-)$ $(-1^-0^-0^-)$
-2	$(-1^+-1^+0^+)$	$[-1^+-1^-0^+],(-1^+-1^+0^-)$	$[-1^+-1^-0^-]$, $(-1^--1^-0^+)$	$(-1^--1^-0^-)$
-3	$(-1^+-1^+-1^+)$	$(-1^+-1^--1^+)$	$(-1^+-1^--1^-)$	$(-1^--1^--1^-)$

仍用 Slater 方法来求这 20 个态所能形成的谱项和原子态，如图 2.6.1 所示。图中(a)为 20 个态按 $M_L - M_S$图的态分布，其中 $M_L = \pm 3$ 的均没有，最大 $M_L = 2$、$M_S = \pm 1/2$，属于^{2}D 谱项。(b)为 $L = 2$、$S = 1/2$ 的^{2}D 谱项的分布，$M_L = \pm 2, \pm 1, 0$，$M_S = \pm 1/2$。由(a)-(b)得(c)，显然剩下的是^{2}P 和^{4}S 谱项(d)和(e)。三个谱项的原子态数分别为 10、6、4，符合$(2L+1)(2S+1)$。由此可见，等效 np^3电子组态能形成四重态$^4S^0$及二重态$^2P^0$和$^2D^0$谱项，原子态为$^4S^0_{3/2}$、$^2P^0_{3/2,1/2}$和$^2D^0_{5/2,3/2}$。基态满足洪德定则，$^4S^0 < {}^2D^0 < {}^2P^0$，如氮原子的能级图 2.6.2 所示。从三个态间距看，^{4}S 与^{2}D 间距(2.383eV)大于碳的 $2p^2$ 的^{3}P 与^{1}D 间距(1.264eV)，这是三个电子交换效应更强的原因。^{2}D 与^{2}P 间距与碳的^{1}D 与^{1}S 间距差不多，说明静电非中心力差不多。这里顺便给出等效 p 和 d 电子组态能形成的原子谱项，如表 2.6.2 所示。

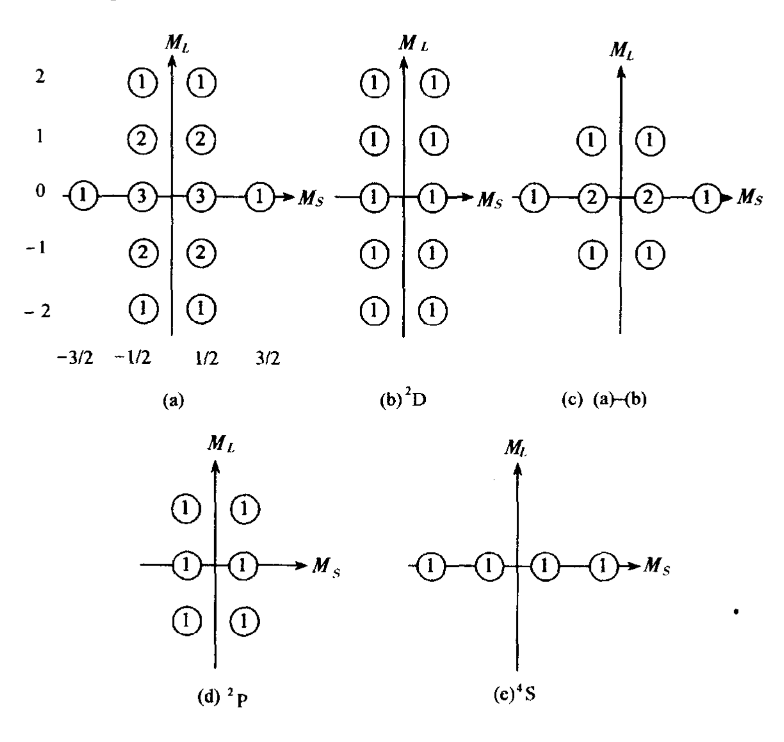


图 2.6.1 图解法求 np^3电子组态形成的原子态

氮原子的第一个激发的电子组态为 $np^2(n+1)s$，np^2 可形成^{3}P、^{1}D、^{1}S，与$(n+1)$s电子形成的原子态为 $np^2(^3P)(n+1)s\,^4P, ^2P$；$np^2(^1D)(n+1)s\,^2D$。实验上未见^{2}S。下一个电子激发组态是内价壳层激发 $nsnp^4$，它能形成的谱项与上面相同，不过在氮原子中只发现它形成的谱项^{4}P。再下一个是禁戒跃迁激发态

$np^2(n+1)p$,在氮原子中发现的有^2S、^4D、^4P、^4S、^2D、^2P谱项,次序不遵从洪德定则。跟着的是 $np^2(n+2)s$ 和 $np^2(n+1)d$(或 nd)电子组态,如图 2.6.2 所示。

表 2.6.2　等效 p 和 d 电子组态能形成的原子谱项

组态	谱　项
p,p^5	^2P
p^2,p^4	$^3P,^1D,^1S$
p^3	$^4S,^2D,^2P$
p^6	^1S
d,d^9	^2D
d^2,d^8	$^3F,^3P,^1G,^1D,^1S$
d^3,d^7	$^4F,^4P,^2H,^2G,^2F$,两个^2D,^2P
d^4,d^6	$^5D,^3H,^3G$,两个^3F,^3D,两个^3P,^1I,两个^1G,^1F,两个^1D,两个^1S
d^5	$^6S,^4G,^4F,^4D,^4P,^2I,^2H$,两个$^2G$,两个$^2F$,三个$^2D$,$^2P,^2S$
d^{10}	^1S

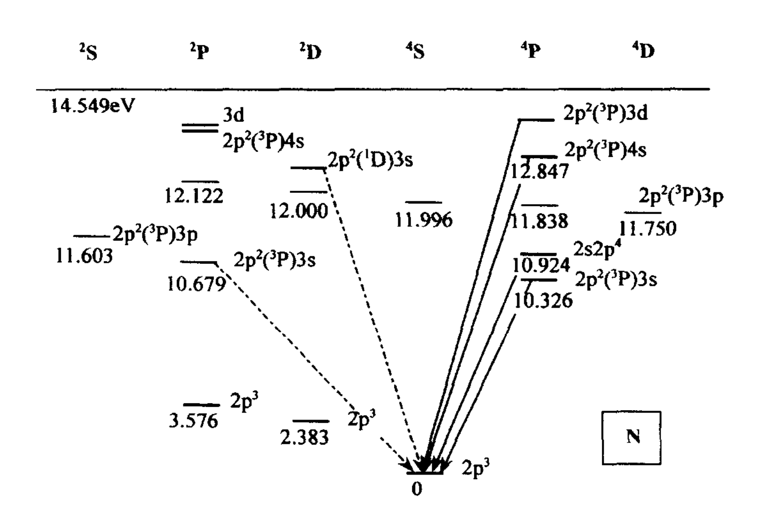


图 2.6.2　氮原子的能级图

显然价电子从基态跃迁 $np\rightarrow ms, md$ 是允许跃迁,再考虑选择定则 $\Delta S=0, \Delta L=0, \pm1$,比较强的跃迁应是 $np^2(^3P)ms\,^4P$, $nsnp^4\,^4P$, $np^2md\,^4P$。

表 2.6.3 给出第一电子激发组态形成的$^4P_{1/2,3/2,5/2}$、$^2P_{1/2,3/2}$和$^2D_{3/2,5/2}$原子态精细分裂间隔与不同谱项间距随 Z 也即随主量子数 n 增加的变化，表中也给出了它们的电离能和第一激发能。由此可见，对低 Z 原子 N 和 P，这是典型的 LS 耦合，相同电子组态的自旋轨道耦合作用造成的精细分裂远小于交换效应造成的不同 S 态间($^4P-{}^2P$)差距和静电非中心力造成的不同芯原子态间($^2P-{}^2D$)差距。随 Z 增大，同ⅣA 碳族原子相似，自旋轨道耦合作用迅速增大，造成多重态内裂距迅速增加；电子云径向范围增大造成静电非中心力和交换效应减小。使多重态之间($^4P-{}^2P$)及($^2P-{}^2D$)间隔减小，逐渐趋于 jj 耦合，只是比ⅣA 族的 $np(n+1)s$ 组态复杂得多。

表 2.6.3 ⅤA 族原子的电离能、第一激发能和能级精细结构裂距(eV)

原 子	N	P	As	Sb	Bi
电离能	14.549	10.980	9.815	8.642	7.289
第一激发能	10.326	6.936	6.285	5.362	4.040
$np^2(^3P)(n+1)s\,^4P_{1/2}-np^2(^3P)(n+1)s\,^4P_{3/2}$	0.004	0.019	0.114	0.334	1.522
$np^2(^3P)(n+1)s\,^4P_{3/2}-np^2(^3P)(n+1)s\,^4P_{5/2}$	0.006	0.031	0.160	0.296	0.449
$np^2(^3P)(n+1)s\,^4P_{5/2}-np^2(^3P)(n+1)s\,^2P_{1/2}$	0.343	0.191	0.029	-0.166	-0.319
$np^2(^3P)(n+1)s\,^2P_{1/2}-np^2(^3P)(n+1)s\,^2P_{3/2}$	0.011	0.037	0.182	0.298	0.439
$np^2(^3P)(n+1)s\,^2P_{3/2}-np^2(^1D)(n+1)s\,^2D_{3/2}$	1.667	0.866	0.770	0.724	
$np^2(^1D)(n+1)s\,^2D_{3/2}-np^2(^1D)(n+1)s\,^2D_{5/2}$	0.001	0.000	0.002	0.061	

二、ⅥA 族原子

ⅥA 族原子包括以下原子

氧 $_8O(1s^22s^22p^4)$

硫 $_{16}S(KL3s^23p^4)$

硒 $_{34}Se(KLM4s^24p^4)$

碲 $_{52}Te(KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^4)$

钋 $_{84}Po(KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^4)$

它们的基态为 4 个等效 p 电子组态 np^4。由于满壳层 np^6 组态合成的原子态的总角动量、自旋角动量和轨道角动量均为 0，即$^1S_0$态，因而 np^4 电子组态相当于

满壳层缺两个电子即有两个空穴 np 电子组态 np^2，它形成的原子态相当于满壳层外有两个电子形成的原子态，即角动量相同，只不过方向相反。因此，np^4电子组态形成的原子态与 np^2 组态形成的原子态相同，只是洪德定则确定的 J 能级次序倒转，基态原子态为$^3P_{2,1,0}$、$^1D_2$和$^1S_0$。

第一个电子激发的组态是 $np^3(^4S^0_{3/2})(n+1)s$、$np^3(^2D_{5/2,3/2})(n+1)s$ 和 $np^3(^2P_{3/2,5/2})(n+1)s$，$np^3(^4S^0)$是 np^3的最低谱项。这三个电子组态形成的原子态分别为 $ns\,^5S^0_2$，$ns\,^3S^0_1$；$ns'\,^3D^0_{3,2,1}$，$ns'\,^1D^0_2$；$ns''\,^3P^0_{2,1,0}$，$ns''\,^1P^0_1$。氧原子的能级图如图 2.6.3 所示。这些原子态的精细分裂间隔与不同谱项间距随 Z 增加的变化如表 2.6.4 所示，表中也给出了它们的电离能和第一激发能(到 $np^3(^4S)(n+1)s\,^5S^0_2$)。总的说，类似ⅣA 和ⅤA 族。由表可见，低 Z 原子氧和硫主要是 LS 耦合，自旋轨道耦合作用比ⅣA、ⅤA 族更小，不同 J 之间的精细分裂很小，表中未给出，只是在更高 Z 原子(Se)情况下，自旋轨道作用才开始明显起来。不同谱项之间的间隔较大，尤其是静电非中心力造成的$^3S^0$与$^3D^0$和^1D与^1P的间隔远大于交换效应造成的多重态间隔，以至氧原子的 $3s''\,^3P^0$和 $3s''\,^1P^0$能级已在电离阈之上。

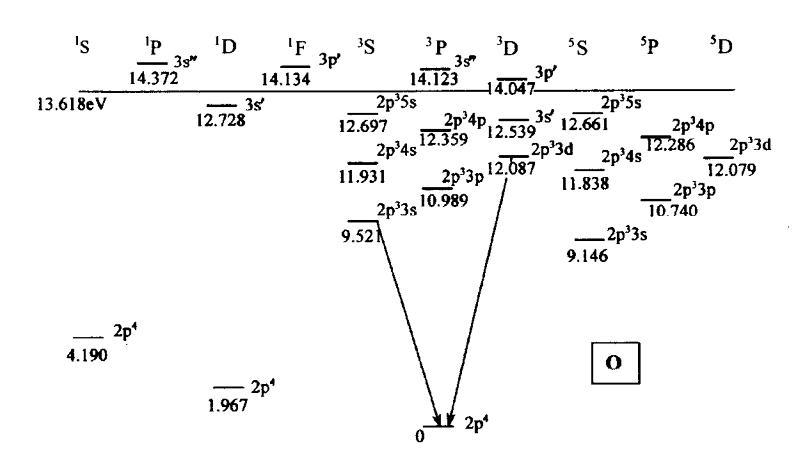


图 2.6.3　氧原子的能级图

第二个电子激发组态为禁戒跃迁能级 $2p^3(^4S^0)3p$、$2p^3(^2D^0)3p$ 和 $2p^3(^2P^0)3p$，它们形成的原子态为 $3p\,^5P_{1,2,3}$、$3p\,^3P_{2,1,0}$、$3p'\,^3D_{3,2,1}$、$3p'\,^3F_{4,3,2}$、$3p'\,^1F_3$、$3p'\,^1D$、$3p''\,^3D$、$3p''\,^1P$、$3p''\,^1D$、$3p''\,^1S$，只有前两个谱项在电离阈之下。同样还有 $2p^34s$、$2p^33d$ 形成的谱项。

表 2.6.4　ⅥA 族原子的电离能、第一激发能和 $np^3(n+1)s$ 组态的能级裂距(eV)

原　子	O	S	Se	Te	Po
电 离 能	13.618	10.360	9.752	9.010	8.428
第一激发能	9.146	6.525	5.974	5.481	4.845
$np^3(^4S)(n+1)s\,^5S - np^3(^4S)(n+1)s\,^3S$	0.375	0.336	0.349	0.298	0.213
$np^3(^4S)(n+1)s\,^3S - np^3(^2D)(n+1)s'\,^3D_3$	3.018	1.548	2.840		
$np^3(^2D)(n+1)s'\,^3D_1 - np^3(^2D)(n+1)s'\,^1D_2$	0.187	0.173	0.153		
$np^3(^2D)(n+1)s'\,^1D_2 - np^3(^2P)(n+1)s''\,^3P_2$	1.395	0.979	0.932		
$np^3(^2P)(n+1)s''\,^3P_0 - np^3(^4P)(n+1)s''\,^1P_1$	0.247	0.137	0.113		

三、ⅦA 族原子

ⅦA 族原子包括以下原子

氟　$_9F(1s^22s^22p^5)$

氯　$_{17}Cl(KL3s^23p^5)$

溴　$_{35}Br(KLM4s^24p^5)$

碘　$_{53}I(KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^5)$

砹　$_{85}At(KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^5)$

它们的基态为 5 个等效 p 电子组态 np^5，离满壳层缺 1 个电子，因此，np^5电子组态形成的原子态与 np 形成的相同，只是 J 能级为倒转次序，基态原子态为$^2P^0_{3/2}$和$^2P^0_{1/2}$，$^2P^0_{3/2}$能级低。

它们的激发态是由 np^4电子组态形成的^3P、^1D、^1S 谱项与另 1 个 p 电子跃迁形成的 s、非等效 p 或 d 电子耦合出来的，如图 2.6.4 中氟原子的能级图所示。例如，它们与$(n+1)s$ 电子形成的原子态分别为$(n+1)s\,^4P_{5/2,3/2,1/2}$、$(n+1)s\,^2P_{3/2,1/2}$、$(n+1)s'\,^2D_{5/2,3/2}$和$(n+1)s''\,^2S_{1/2}$原子态。这些原子态的精细分裂间隔与不同谱项间距随 Z 增加的变化如表 2.6.5。又一次看到随 Z 增大，从 LS 耦合向 jj 耦合变化，只不过在 LS 耦合中相对来说自旋轨道耦合要强些，使原子态内的分裂较大一些，与ⅤA族原子类似。再往上是与$(n+1)p$ 电子形成的原子态 $3p\,^4P^0$、$3p\,^4D^0$、$3p\,^2D^0$、$3p\,^2S^0$、$3p\,^4S^0$、$3p\,^2P^0$。

表 2.6.5 VIIA 族原子的电离能、第一激发能和 $np^4(n+1)s$ 组态的能级裂距(eV)

原　子	F	Cl	Br	I
电离能	17.426	13.017	11.847	10.457
第一激发能	12.697	8.921	7.864	6.774
$np^4(^3P)(n+1)s^4P_{5/2}$-$np^4(^3P)(n+1)s^4P_{3/2}$	0.034	0.066	0.182	0.891
$np^4(^3P)(n+1)s^4P_{3/2}$-$np^4(^3P)(n+1)s^4P_{1/2}$	0.020	0.042	0.245	-0.115
$np^4(^3P)(n+1)s^4P_{1/2}$-$np^4(^3P)(n+1)s^2P_{3/2}$	0.234	0.173	0.037	-0.595
$np^4(^3P)(n+1)s^2P_{3/2}$-$np^4(^3P)(n+1)s^2P_{1/2}$	0.040	0.079	0.222	0.880
$np^4(^3P)(n+1)s^2P_{1/2}$-$np^4(^1D)(n+1)s'^2D_{5/2}$	2.339	1.147	1.034	0.351
$np^4(^1D)(n+1)s'^2D_{5/2}$-$np^4(^1D)(n+1)s'^2D_{3/2}$	0.000 1	0.000 2	0.002	0.041
$np^4(^1D)(n+1)s'^2D_{3/2}$-$np^4(^1S)(n+1)s''^2S_{1/2}$			-0.176	0.496

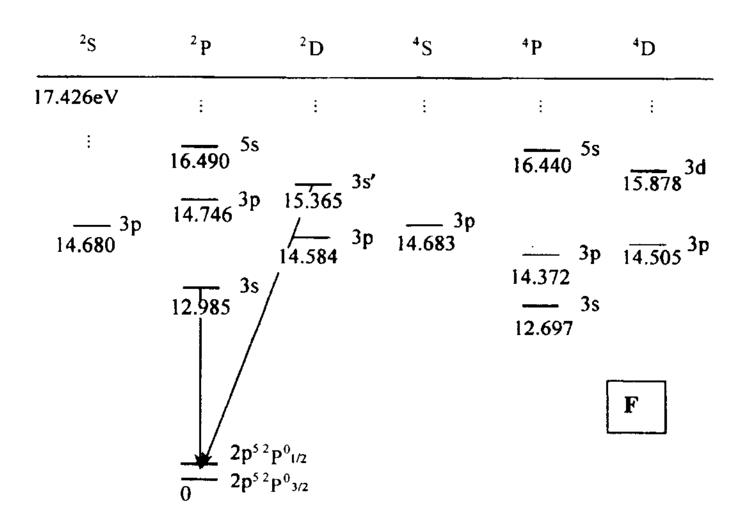


图 2.6.4　氟原子的能级图

四、各族能级结构比较

IIIA－VIIA 族和 0 族这 6 个族的最外层都是 p 电子,从 1 个到 6 个。它们的电离能和第一激发能相差较大,这是由于它们的电子组态不同,激发电子受到剩余原子实的库仑作用力不同,大致是随 p 电子增多而变大。这是由于随电子数增多,基态电子的电子云贯穿增强,所受静电非中心力作用增强,从而使基态能级下降很多。但它们的电离能和第一激发能之差却相差不大,大多数在 3～4eV 之间。这是由于一个电子被激发到主量子数 n 更大的轨道上之后,剩余电子和原子核对这个

电子的屏蔽效应就完善得多,它们对这个电子的作用就近似于一个带 $+e$ 电荷的原子实的库仑作用,因此它们的电离能与第一激发能的差值与氢原子的差值3.4eV 相近。它们之间小的差值是由于剩余的电子数不同,电子云也各异,激发电子的电子云的弱贯穿效应不同,造成 Z^* 值不同。

现在来比较一下各族原子的基态能级结构。所有原子的基态电子组态均按 LS 耦合定则形成原子态,也就是说主要是静电非中心力作用造成基态不同谱项的原子态能量差异较大,电子的自旋轨道磁作用很弱,造成的精细分裂很小。当然由于它们的电子组态不同,能形成的谱项和原子态也不同。0、ⅡA 和ⅡB 族原子的电子组态是满支壳层,形成一种原子态 $^1S_0$,不分裂。ⅠA、ⅠB、ⅢA 和ⅦA 族原子的电子组态均相当于单电子组态,它们形成的原子态是二重态 $^2S_{1/2}$ 或 $^2P_{1/2,3/2}$,均为一种谱项,ⅠA 和ⅠB 族原子的基态实际上也不分裂,ⅢA 和ⅦA 族原子分裂为两个精细能级,但差得很小。ⅣA 族和ⅥA 族原子有三种谱项 $^3P_{0,1,2}$、$^1D_2$ 和 $^1S_0$,相当于两个等效 p 电子组态形成的,ⅤA 族原子也有三种谱项 $^4S_{3/2}$、$^2P_{3/2,1/2}$、$^2D_{5/2,3/2}$,是由三个等效电子组态形成的。由于静电非中心力较强,这三族原子的基态的三个原子谱项之间的能量差距均较大,远大于各个谱项的精细结构分裂。

我们再来比较一下它们的第一个激发的电子组态所形成的谱项的精细分裂间隔和不同谱项间距随 Z 增加的变化。ⅢA 族只有一个 p 电子,它激发到 $(n+1)$s 电子轨道,芯原子态为闭支壳层,不起作用,因而形成简单的 $^2S_{1/2}$ 原子态,没有精细分裂和第二个谱项。ⅠA 和ⅠB 族原子只有一个 s 电子,它激发到 $(n+1)$p 轨道,形成简单的二重态 $^2P_{1/2,3/2}$,也只有一个谱项。精细分裂很小,都是 LS 耦合。

ⅡA 和ⅡB 族的第一激发电子组态是 $nsnp$,原子态是 ^3P 和 ^1P,有两个谱项,不同 Z 的谱项均为 LS 耦合。ⅣA 和 0 族的第一个激发电子组态均相当于 $np(n+1)s$[0 族是 $np^5(n+1)s$],原子态也为 ^3P 和 ^1P,有两个谱项,精细分裂为 4 个能级,$J=2$、1、0 和 0。仔细看它们有共同之处,当 Z 小时(Ne、C、Si),最高的两个能级的间距比低的两个间距大许多,是 LS 耦合类型,当然 0 族不是很典型,而是 $J'l$ 耦合。当 Z 大时,能级两头间距远小于中间间距,是 jj 耦合了。

ⅤA 和ⅦA 族第一激发电子组态相当于 $np^2(n+1)s$,它们的能级结构虽然较复杂,但当 Z 小时,精细分裂远小于谱项间距,为典型的 LS 耦合。当 Z 大时,精细分裂间隔迅速增大,甚至逐渐大于谱项间距,而出现复杂的情况。

下面再讨论电离限数目,也即第一电离能的数目。它决定于原子基态的能级数目,以及激发电子被电离后,剩余离子形成的原子能级数目。ⅠA、ⅠB 和ⅢA 族原子最外层为单电子,ⅠA 和ⅠB 为单态,ⅢA 精细分裂很小,它们电离后形成 $^1S_0$ 态,不分裂,因此ⅠA 和ⅠB 只有一个电离限。ⅡA、ⅡB 和 0 族原子基态为 $^1S_0$ 态,电离后相当于形成单电子组态 ^2S 或 ^2P,^2P 态有精细分裂,因此ⅡA 和ⅡB 也只有一

个电离限,而ⅢA和0族原子有两个电离限,对应于^{2}P态的精细结构分裂。至于ⅣA、ⅤA、ⅥA和ⅦA族原子就更复杂了,电离前后的原子能级数目均不只一个,电离限超过两个。

§2.7 过渡元素原子和X激光

一、过渡元素和稀土元素原子

过渡元素包括ⅠB~ⅦB、Ⅷ族、La系和Ac系元素,它们的最外层是一个或两个s电子,ⅠB-ⅦB和Ⅷ族次外层是d电子,L_a系和Ac系次外层是f电子,见附录Ⅱ。其中La系15种元素又称稀土元素,均以4f电子填充内壳层为特点。填充3d的10种元素有时也叫铁族元素。目前用过渡元素为组元的材料是最受重视的一大类功能材料,特别是稀土材料在基础研究中和实际应用中都是很重要的。我国是稀土大国,种类齐全,储量占全世界的90%以上。稀土元素在黑色冶金、石油化工、玻璃陶瓷、彩色电视、磁性材料、电子工业、电光源、医学、农业、激光材料及金属材料改性等领域有广泛的应用。例如,高温超导体就是由某些种过渡材料构成的,如$YBa_2Cu_3O_7$和$La_{2-x}Sr_xCuO_4$。铁磁性材料不管是老的Fe、Co、Ni,还是第三代稀土永磁材料Nd-Fe-B,都是用了过渡元素。这些性能与4f和3d电子的特性和它们形成的原子结构有关,因此对它们的原子结构的研究以及原子结构如何造成了这些材料的特殊性能的研究是一件十分有意义的工作。ⅠB和ⅡB的次外层是10个d电子,成次满壳层,已经提前讲过。这一节介绍其他种原子。

过渡元素从第四周期才有。从ⅢB,ⅣB,ⅤB,ⅥB,,ⅦB,Ⅷ,ⅠB到ⅡB族,d电子数目从1个逐渐增加到10个,其中Ⅷ族每一周期有3个元素。

在原子物理课中已讲过,第四周期ⅠA和ⅡA族的K和Ca原子的最后填充电子不是在3d次壳层,而是在4s轨道。这是由于4s的电子云延伸到核附近,电子云贯穿效应最厉害,形成的能级低于3d形成的能级,因而电子先填充4s。当两个4s电子填满支壳层后,从ⅢB族开始填充d支壳层,这时3d能量又低于4s,属于内壳层,按正常次序填充。

ⅢB族基态价壳层电子组态为$(n-1)dns^2$:Sc是$3d4s^2$,Y是$4d5s^2$,Lu是$5d6s^2$。ns^2为满支壳层,对原子态不起作用,原子态由$(n-1)$d电子决定,基态原子态为$a\,^2D_{3/2,5/2}$,基态为$a\,^2D_{3/2}$。最低的两个激发电子组态为$(n-1)d^2ns$和$(n-1)dnsnp$。第一个激发电子组态的等效d^2电子组态能形成的原子态为^3F、^3P、^1G、^1D、^1S,因而$(n-1)d^2ns$形成a^4F、$a\,^2F$、a^4P、$a\,^2P$、$b\,^2D$、$a\,^2G$、$a\,^2S$,$a\,^2S$未见。最低的$(n-1)d^2(a^3F)ns$形成的原子态和它的多重态为a^4F和$a\,^2F$。对于钪(Sc)原子,它们之间能量间距为403meV,a^4F和$a\,^2F$精细裂距分别为4.6、6.5、8.3;14.3meV,因而是典型的LS耦合,如图2.7.1所示。第二个电子激发组态的$(n-$

1)dns 形成^{3}D、^{1}D,所以$(n-1)$d$ns$$np$ 形成原子态 $z^4\mathrm{F}^0$、$z^4\mathrm{D}^0$、$z^4\mathrm{P}^0$,以及两个 $z\,^2\mathrm{P}^0$ 和 $y\,^2\mathrm{P}^0$,$z\,^2\mathrm{D}^0$ 和 $y\,^2\mathrm{D}^0$,$z\,^2\mathrm{F}^0$ 和 $y\,^2\mathrm{F}^0$,非常复杂,能量相互交叉,图上并未把所有原子态画出。

ⅢB 族之后就更复杂了,甚至连基态电子组态形成的原子态都很复杂。如ⅣB 族为$(n-1)\mathrm{d}^2ns^2$,能形成 a^3F、a^1D、a^3P、a^1G 和 a^1S,图 2.7.1 上也给出钛(Ti)作为例子。ⅤB 族为$(n-1)\mathrm{d}^3ns^2$,能形成 a^4F、a^4P、$a\,^2$G、$a\,^2$P、$a\,^2$D、$a\,^2$H 和 $a\,^2$F,图 2.7.1 上也给出钒(V)作为例子。

过渡元素原子还有一个特点,除占满 10 个 d 电子的ⅡB 族外,第一激发能均很低,约在 2eV 以下。这是由于$(n-1)$d 与 ns 轨道相近,电子云贯穿厉害,静电非中心力较强,使同一电子组态形成的不同谱项间隔较大,第一激发电子组态形成的较低能量原子态下降较多,如表 2.7.1 所示。

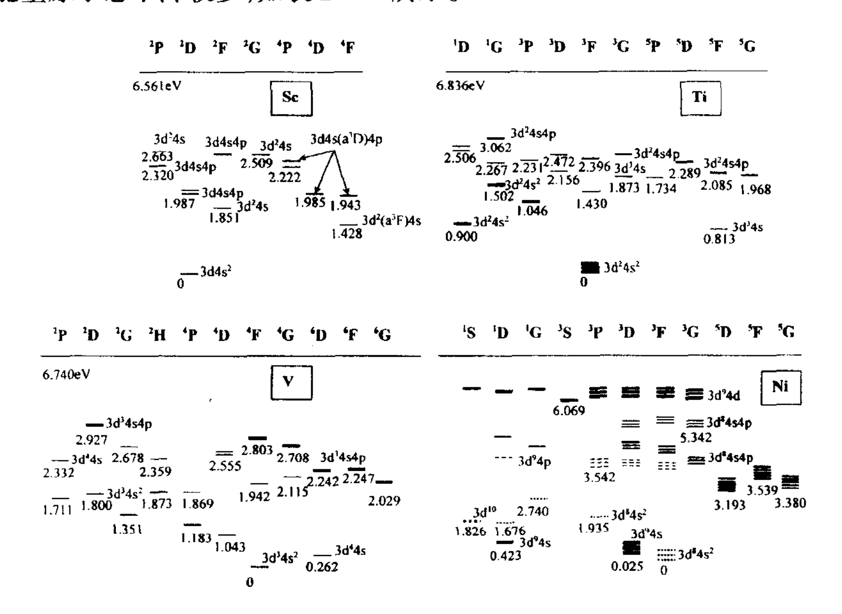


图 2.7.1　钪、钛、钒和镍原子能级图

表 2.7.1　铁族元素原子的电离能、第一激发能和头一个基态与第一激发态的裂距(eV)

原　子	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
族	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	Ⅷ	Ⅷ	ⅠB	ⅡB
电离能	6.561	6.836	6.740	6.465	7.434	7.898	7.865	7.635	7.726	9.394
第一激发能	1.428	0.813	0.263	0.961	2.114	0.859	0.432	0.025	1.389	4.006
基态裂距	0.021	0.021	0.017			0.011	0.050	0.110		
第一激发态裂距	0.005	0.005	0.005	0.007	0.009	0.021	0.048	0.084	0.253	

还有一点要指出，过渡元素原子的基态和低激发态是以 *LS* 耦合为主，基态和第一激发态的自旋轨道耦合分裂远小于不同谱项之间间隔，如表 2.7.1 所示。同一周期随 Z 增大，自旋轨道耦合作用逐渐增强，造成第一激发态的精细分裂逐渐增大，由于第一激发能较小，甚至Ⅷ族的镍原子的第一激发态裂距已经大于第一激发能。

二、X 射线激光[14,15]

X 射线是指波长在 30～0.03nm 之间的电磁波，30～2nm 之间的 X 射线又称为软 X 射线。通常所用的激光器波长范围是在可见光区、红外和紫外，自 1984 年至今，3.5～100nm 更短波长范围的软 X 射线激光在实验室内已实现。X 射线激光有如下一些特点：由于它的单光子能量大几个量级，单色性好，使光源亮度比同步辐射高几个量级；方向性强，发散度小；具有很好的时间和空间相干性。因此它有巨大应用前景，如实现晶体内的三维电子分布和活细胞组织的三维全息图，目前首先已被用来诊断稠密等离子体状态。

我们知道，X 射线的能量比传统激光的能量大得多，要实现 X 射线激光的一种方法是利用电子加速器产生自由电子激光，电子加速器在真空中产生的高能电子束通过由一系列周期排列的磁铁组成的波荡器，电子将沿一条近似正弦曲线的轨道摆动前进而产生同步光（参见§5.5），从不同磁极发射的光相干叠加而形成单色性好、方向性好的自由电子激光。它的波长可连续调，从 nm 波段到软 X 射线。

要想用传统的粒子数反转的受激辐射来产生 X 射线激光，利用原子和分子的价壳层电子跃迁是不可能实现的，从能量上只有原子和分子的内壳层跃迁或离子的外壳层电子跃迁才有可能。要产生内壳层电离和激发虽然不难，但由于内壳层空穴的寿命很短（小于 10fs），能级反转的持续时间很短，需要超短超高强度驱动源，又难于得到足够长度的增益介质。另外，各个外层电子都有相应的概率跃迁到该空穴，因而难于实现特定能级间的粒子数反转。此外，介质对发射谱线的吸收不但会大大减小出射谱线的强度，也会复合空穴。因此，现在实现的 X 射线激光是用了具有闭壳层结构的高离化离子的外壳层激发态跃迁形成的。

为了使中性原子高次离化，必须剥离原子较外壳层中的许多电子，这需要提供极大能量的离化泵浦源。同时，产生激光的另一个必要条件是对上能级的泵浦速率必须大于该能级向下能级跃迁的自发跃迁速率，对于高次离化的离子的高能级来说，自发跃迁速率远比中性原子的价壳层自发跃迁速率大得多。因此产生 X 射线激光的泵浦源还必须能提供极高的功率密度（不小于 $10^{13}\,W\cdot cm^{-2}$），目前有三种方式：大型高功率光学激光装置，高强度粒子束和核爆炸泵浦，主要用大型高功率光学激光装置。

那么为什么用闭壳层结构的离子作激光介质产生 X 激光呢？这是因为对等

离子体中各离化态间的离化平衡的研究表明，最外层电子组成闭壳层的离子的产生丰度较大，有助于在较大的动态范围内产生粒子数反转。这样的离子有：两个1s电子组成最外壳层的类氦结构离子，6个2p电子组成最外闭壳层的类氖结构离子和10个3d电子组成最外闭壳层的类镍结构离子。使用闭壳层离子的其他原因可以从下面给出的类氖离子和类镍离子产生X激光的物理机制中看到。

由于X射线波段的光学器件反射效率很低以及高温高密度等离子体维持时间非常短，X射线激光器还难以像普通激光器那样采用谐振腔做成振荡器，通常都是用高功率强激光聚焦打靶，沿着焦线方向形成高温等离子体柱，在一定条件下，等离子体柱中特定离子的某两个能级可形成粒子数反转，所发射的X射线在沿着等离子体柱传播过程中被单通道自发辐射放大形成X射线激光。目前产生粒子数反转的机制主要是靠电子碰撞激发，处于基态的闭壳层离子被电子碰撞迅速激发到激光跃迁上能极，它到基态是光学禁戒跃迁，而激光跃迁下能级到基态是光学允许跃迁，它通过自发辐射快速退激发到基态而被抽空。当然还有其他一些形成粒子数反转的机制，如电子碰撞复合形成的低一级离化的离子在退激发中可能形成粒子数反转，此外还有光电离和线共振等机制，不过都有很多困难。

1984年美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室(LLNL)用最大激光器Novette的两路激光，从两面聚焦在硒的薄膜靶上，首次成功地获得20.6与20.9nm高增益软X射线激光。强激光使硒靶加热、烧蚀而爆炸，形成均匀的高次离化的柱状等离子体，其中类氖硒(Se^{+24})的产生丰度较大。类氖硒被用来产生X射线激光的上能级为$2p^53p$，下能级为$2p^53s$。使用电子碰撞激发机制，利用等离子体中自由电子与类氖硒碰撞，使它单极激发跃迁到3p上能级的激发速率远大于到3s下能级的偶极激发速率，3p能级与2p基态之间为偶极禁戒跃迁，3s下能级的$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)J=1$和$\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)J=1$两条能级与基态之间有较强的共振偶极跃迁，较容易被抽空而形成粒子数反转布居，产生受激辐射，如图2.7.2所示。X射线激光在等离子体的轴线方向得到了10^6倍的单通道放大，信号如图2.7.3所示[16]，随着靶长增加，两条X射线激光迅速增强。中国工程物理院也用类氖锗获得$\lambda=23.2$和23.6nm两条深度饱和发散角小于1mrad的高质量X激光束[17]。

类镍(Ni)结构是过渡元素的一个特例，它是产生波长更短到水窗(2.3～4.4nm)内的X激光的一个途径，水对水窗范围X光是透明的，不吸收，而波长更长和更短的X光则被水吸收。生物活组织除含碳氢化合物外，含水量很高，因此水窗范围X光具有无损穿透水且容易被碳原子吸收的特性，而且由于X激光的脉冲很短，对生物活细胞基本上无损伤，因此，可用于生物活体研究，例如，其是唯一的一种方法可作生物活细胞和亚细胞结构的显微术和全息术，这将在生物学和医学

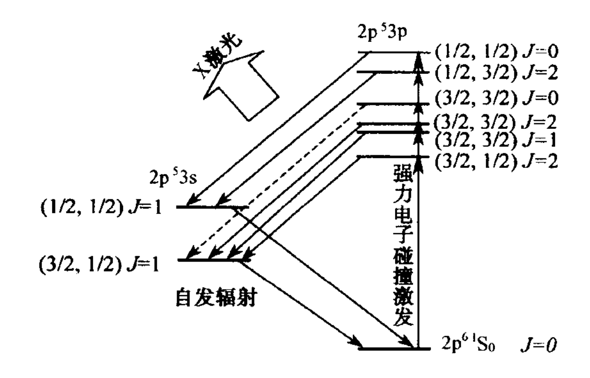


图 2.7.2 用电子碰撞激发类氖离子产生 X 激光的能级图

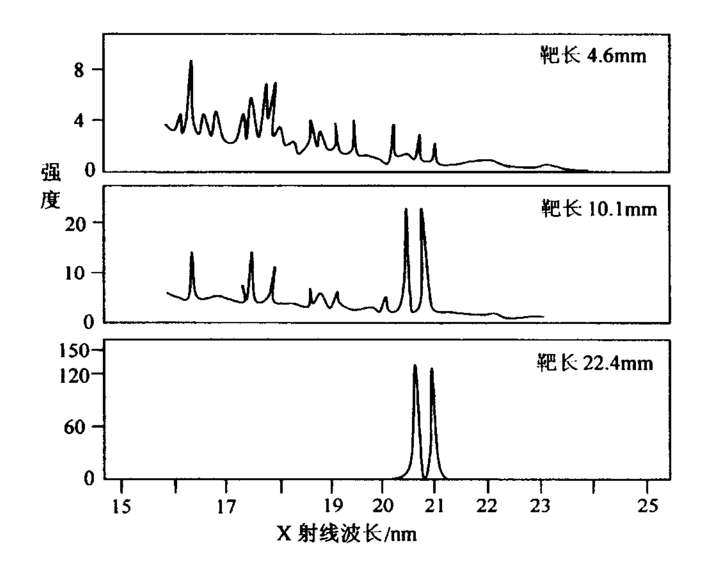


图 2.7.3 类氖硒产生的 X 射线激光

领域引起划时代的变化。镍原子的基态电子组态为 $3d^84s^2$,类似于钛原子,能形成的原子态为 a^3F、a^3P、a^1G。它的第一激发态 $3d^94s$ 电子组态形成的 a^3D 和 a^1D 位置也较低,特别是 a^3D 与 a^3F 相近,图 2.7.1 也给出镍原子的能级图,它的第一激发态为 $3d^94s\,{}^1D$ 和 ${}^3D$,激发能较小。类镍离子与镍原子结构不同,基态最外层是 $3d^{10}$,是满支壳层,也是满壳层 $3s^23p^63d^{10}$,为 ${}^1S$ 态。因此,能级结构类似惰性气体,激发态已不是 LS 耦合,低激发态是 jj 耦合。

为要产生 X 激光,形成粒子数反转,使用电子碰撞方法,使 3d 电子通过电单极

跃迁到 4d 能级，因为 4d 与基态 3d 是偶极禁戒跃迁，4d 可以跃迁到 4p，而 4p 下能级的两条 $J=1$ 的能级与 3d 有很强的共振偶极跃迁，到 4p 的电子很快通过辐射衰变回到 3d 基态，因而能够形成 4d 与 4p 能级的粒子数反转，产生 X 激光。这一跃迁比类氖离子有较大的单极激发速率，因而有较高的泵浦效率。为得到同样波长和增益的 X 激光，用类镍离子所需的泵浦源强度比用类氖离子的小很多。1987 年美国 LLNL 实验室用世界最大的激光装置 Nova 在类镍 Eu 离子上产生了波长为 7.1nm 的 X 激光。之后英国卢瑟福实验室(RAL)和 LLNL 又在类镍 Sm(7.5nm)，类镍 Yb(5.0nm)，类镍 Ta(4.5nm)，类镍 W(4.3nm)和类镍 Au(3.5nm)等离子体中观测到 X 激光，成功地进入水窗。实验发现主要观测到的是 $J=0\rightarrow1$ 间跃迁形成的两条 X 激光，即由态 $3d^{10}\,{}^1S_0$ 电子碰撞激发到 $3d^94d$ 的 $J=0$ 态，再衰变到 $3d^94p$ 的 $J=1$ 态产生的。这是由于基态是 $J=0$ 的 ${}^1S_0$ 态，基态 3d 电子通过电子碰撞激发到 4d 能级的主要是电单极跃迁，因而 4d 能级上 $J=0$ 的布居大得多。电子碰撞激发类氖离子也是只产生两条 $J=0\rightarrow1$ 的 X 激光。图 2.7.4 为电子碰撞激发类镍钽 (Ta^{+45}) 离子产生 X 激光的能级结构[15]。

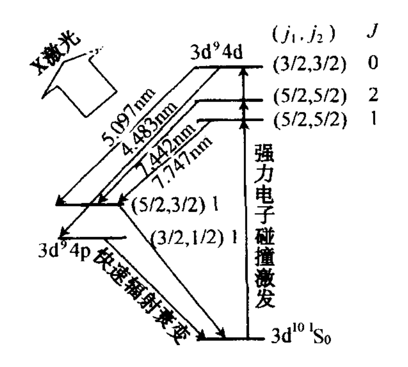


图 2.7.4　电子碰撞激发类镍钽离子产生 X 激光的能级图

参　考　文　献

[1]　曾谨言.量子力学.北京:科学出版社,1986.

[2]　杨福家.原子物理学.北京:高等教育出版社,第二版,1990.

[3]　徐克尊,陈宏芳,周子舫.近代物理学.北京:高等教育出版社,1993.
　　徐克尊,陈向军.近代物理学.北京:中国科学技术出版社,2006.

[4]　王国文.原子与分子光谱导论.北京:北京大学出版社,1985.

[5]　郑乐民,徐庚武.原子结构与分子光谱.北京:北京大学出版社,1988.

[6]　H.哈肯,H.C.沃尔夫.原子物理学和量子物理学.北京:科学出版社,1993.

[7]　R.埃斯伯格,R.瑞斯尼克.量子物理学,上册.北京:北京工业学院出版社,1985.

[8]　C.E.Moore. Atomic Energy Levels. National Bureau of Standards,1971.

[9] S. Bashkin and J. O. Stoner. Atomic Energy-Level and Grotrian Diagrams. North-Holland Publishing Company, Vol I, 1975; Vol II, 1975, I; 1978, II.

[10] 刘运祚.常用放射性核素衰变纲图.北京:原子能出版社,1982:400~416.

[11] D. R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition(2003~2004), CRC Press.

[12] R. L. Kelly. NRL Report, 1973: 7599; ORNL-5922, 1982

[13] Z. P. Zhong et al.. Phys. Rev. A, 1997, 55: 3385

[14] R. C. 埃尔顿. X射线激光. 北京:科学出版社,1996;彭泽民主编. X射线激光. 北京:国防工业出版社,1997;张毓泉. X射线激光器.物理,1996,25:472.
沈在飞,徐至展.实现水窗波段X射线激光的途径.光学学报,1995,15:703.

[15] 张杰. X射线激光研究的进展概述.物理,1995,24:129.
颜援等. X射线激光在稠密等离子体诊断中的应用,物理,2005,34:455.

[16] D. L. Matthews et al.. Phys. Rev. Lett, 1985, 54: 110

[17] Shiji Wang et al.. Chinese Journal of Lasers B3(1994)507

[18] W. E. Lamb and R. C. Retherford, Phys. Rev. 72(1947)241;
H. W. Kugel and D. E. Murnick, Repors on Progress in Physics, 1977, 40: 297;
T. Stohlker et al., Phys. Rev. Lett. 2000, 85: 3109.

[19] 李俊清,何天敬,王俭,刘凡镇. 物质结构导论,第一章. 安徽:中国科学技术大学出版社,1995.

[20] 江元生. 结构化学,第二章. 北京:高等教育出版社,1997.

[21] 邹鹏程. 量子力学. 北京:高等教育出版社,2003.

[22] 喀兴林. 量子力学与原子世界. 山西:山西科学技术出版社,2000.

[23] A.科尼. 原子光谱学和激光光谱学,第五、七章. 北京:科学出版社,1984.

第三章　分子的能级结构

远离的两个或多个中性原子为什么能结合在一起构成一个稳定的分子呢？这是因为当它们接近时，外层电子云的重叠会由于量子力学中的状态叠加原理的神奇作用而克服相互排斥，使能量比远离时小，形成负值势能曲线，也就使它们之间产生了引力而结合成分子。在化学中用化学键来描述原子之间的引力即结合力，常见的化学键有离子键、共价键、金属键和范德瓦耳斯键。在分子物理中主要是共价键，这是中性原子形成分子的最重要的机制，在第三节还要讨论，其他几种键主要在液体和固体中起重要作用。这一章要在上一章原子的能级结构和波函数的基础上介绍分子的基态和激发态能级结构，在第一节先讨论研究分子能级结构最重要的一个近似假定—玻恩-奥本海默近似以及由此导出的分子势能函数。第二、三和四节分别讨论双原子分子的转动、振动和电子态能级结构以及这两种结构的交叠。在第三节电子态结构中还要给出另两个最重要的研究分子能级结构的近似假定—独立电子近似和自旋与轨道运动分离近似，并且讨论分子波函数和分子轨道的构成。第五节讨论双原子分子波函数的对称性和选择定则。第六节介绍分子的对称性和对称点群，为讨论多原子分子的能级结构准备基础。第七和八节分别讨论多原子分子的转动、振动和电子态能级结构。

§3.1　玻恩-奥本海默近似和分子势能函数

一、玻恩-奥本海默近似[1,2]

设电子和原子核是质点，分子的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)=E_t\psi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha) \tag{3.1.1}$$

忽略电子的自旋相互作用，则多原子分子的非相对论哈密顿算符 $\hat{H}$ 为

$$\begin{aligned}\hat{H}=&-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\nabla_i^2-\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2+\sum_\alpha\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{\alpha\beta}}\\&-\sum_\alpha\sum_i\frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{i\alpha}}+\sum_i\sum_{j>i}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\end{aligned} \tag{3.1.2}$$

式中，α 和 β 是核的标记，i 和 j 是电子标记；M_α 为第 α 个原子核的质量；m 为电子的质量；$\boldsymbol{r}_i$ 和 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 分别是各电子和核的坐标的集合；Z_α 和 Z_β 是核 α 和 β 的原子序

数；$R_{\alpha\beta}$，$r_{i\alpha}$ 和 r_{ij} 分别是核与核之间、核与电子和电子与电子之间的距离。式中 $\psi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)$ 是分子的总波函数，E_t 是分子运动总能量；第 1 和第 2 项是各电子和核的动能算符；第 3 和第 5 项是所有核之间和所有电子之间的排斥能；第 4 项是所有电子与核之间的吸引能；$\beta>\alpha$ 和 $i>j$ 表示求和中不要重复计算。

由此可见，分子的 $\hat{H}$ 一般情况下是很复杂的。为了简化求解 $\hat{H}$ 的本征值和本征函数，考虑到电子的质量比原子核质量小几千倍以上，因此分子体系中电子的运动速度比原子核的运动速度快得多，这使得当原子核作任何微小运动时，电子都能迅速地运动建立起适应于核位置变化后的新的平衡。因此，玻恩和奥本海默(Born-Oppenheimer)把电子运动和核运动分开，假设在讨论电子运动时，近似认为电子是在不运动的原子核力场中运动；而在讨论核运动时，由于电子运动速度很快，核之间相互作用可用一个与电子坐标无关的等效势来表示，这就是玻恩-奥本海默近似。由此总波函数是与电子运动相关的部分 ψ_e 和与核运动相关的部分 ψ_N 两部分相乘得

$$\psi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)=\psi_e(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)\psi_N(\boldsymbol{R}_\alpha) \tag{3.1.3}$$

ψ_e 在参数上依赖核坐标，但独立于核的量子状态，仅决定于电子状态；ψ_N 描述在电子的势场中核的振动与转动。

对电子运动来说，可以把核看作不动，即固定核近似，因而可忽略去 $\hat{H}$ 中核的动能项，相应的电子运动薛定谔方程为

$$\hat{H}_e\psi_e=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\nabla_i^2+V(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)\right]\psi_e=V(\boldsymbol{R}_\alpha)\psi_e \tag{3.1.4}$$

$\hat{H}_e$ 是习惯上所说的电子的哈密顿算符，是 $\hat{H}$ 中第 1,3,4,5 项之和，$V(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)$ 是 $\hat{H}$ 中第 3,4,5 项之和，是固定核的电子运动势能算符。因而 $V(\boldsymbol{R}_\alpha)$ 是在给定电子状态下包括了核排斥能 V_{NN} 和纯电子能量 E_e 的电子本征能量，通常称为固定核时的分子能量。

$$V(\boldsymbol{R}_\alpha)=E_e+V_{NN}$$

对于确定的分子的每个构型，核之间距离 $R_{\alpha\beta}$ 近于固定，核排斥能是常数，它只使能量本征值减少一个常数而不改变电子波函数 ψ_e。当核运动时，核构型改变，$\boldsymbol{R}_\alpha$ 变化，电子的波函数和能量均要变化。因此可以用 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 为参量求解(3.1.4)方程而得到 ψ_e 和 $V(\boldsymbol{R}_\alpha)$，这一方程是研究分子的电子激发态的基础。

现在来讨论核运动方程，把式(3.1.2)和式(3.1.3)代入式(3.1.1)，运用式(3.1.4)，并考虑到 ψ_e 含有坐标 $\boldsymbol{R}_\alpha$，ψ_e 不能从式(3.1.2)中 ∇_α^2 提出，∇_α^2 作用需遵从下式

$$\nabla_\alpha^2\psi_e\psi_N=\psi_e\nabla_\alpha^2\psi_N+2(\nabla_\alpha\psi_e)\cdot(\nabla_\alpha\psi_N)+\psi_N\nabla_\alpha^2\psi_e$$

于是在玻恩-奥本海默近似下可以得到不考虑电子自旋作用的分子的薛定谔方程为

$$\psi_e\left\{-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+V(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)\right\}\psi_N$$

$$-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}[2(\nabla_\alpha\psi_e)\cdot(\nabla_\alpha\psi_N)+\psi_N\nabla_\alpha^2\psi_e]=E_t\psi_e\psi_N$$

ψ_e 是核坐标 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 的慢变化函数，在玻恩-奥本海默绝热近似下，即认为不同电子态之间的核运动的耦合作用是微扰，可以忽略，则 $\nabla_\alpha\psi_e=0$，因此可略去上式方括号内项，于是得到核运动的薛定谔方程

$$\left[-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2+V(\boldsymbol{R}_\alpha)\right]\psi_N=E_t\psi_N \tag{3.1.5}$$

显然，在一定的原子核坐标下，电子运动方程(3.1.4)式中电子体系本征能量 $V(\boldsymbol{R}_\alpha)$恰是原子核运动方程(3.1.5)式中原子核运动的等效势函数，称为分子势能函数，它决定了分子的许多性质。由于电子状态是给定的，又称为绝热势能函数。注意，分子势能函数与方程(3.1.2)中后三项势能函数 $V(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{R}_\alpha)$不同，它是基于玻恩-奥本海默近似下才存在的。在这一近似下，即联合固定核近似和绝热近似下，得到了电子运动方程(3.1.4)和核运动方程(3.1.5)，核运动只能发生在分子势能函数上，即后面介绍的势能曲线或势能面上。

式(3.1.5)的本征能量 E_t 是分子的总能量，包括电子运动能量和核运动能量，动能和库仑势能全在里面。这一方程是研究分子振动能和转动能的基础。

下面讨论玻恩-奥本海默近似的可靠性[1]。由于 ψ_e 对电子坐标变化的敏感性和对核坐标变化的敏感性差不多，$\hbar\nabla_\alpha\psi_e$ 应与 $\hbar\nabla_i\psi_e$ 同数量级，因此前面忽略的项

$$-\sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}[2(\nabla_\alpha\psi_e)\cdot(\nabla_\alpha\psi_N)+\psi_N\nabla_\alpha^2\psi_e] \tag{3.1.6}$$

在数量级上相当于忽略掉如下能量

$$\sum_\alpha\left(\frac{p_ip_\alpha}{M_\alpha}+\frac{p_i^2}{2M_\alpha}\right) \tag{3.1.7}$$

p_i、p_α 为单个电子和核的动量。这相当于要求它的值比核动能 $\sum\limits_\alpha p_\alpha^2/2M_\alpha$ 小很多。因为

$$\frac{p_ip_\alpha}{M_\alpha}+\frac{p_i^2}{2M_\alpha}=\frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha}\left[\frac{2p_i}{p_\alpha}+\left(\frac{p_i}{p_\alpha}\right)^2\right]$$

因此,玻恩-奥本海默近似成立的条件是

$$\frac{p_i}{p_\alpha} \ll 1 \tag{3.1.8}$$

现在以双原子分子情形估算一下这一条件,分子中电子动量大致以氢原子 $n=1$ 轨道上电子动量表征,即 $p_i = me^2/\hbar$,由分子振动能公式可知,原子核通过平衡位置时,动量 $p_\alpha = [2\hbar(\mu k)^{1/2}]^{1/2}$,$\mu = M_a M_b/(M_a + M_b)$为二原子核折合质量,$k$ 为力常数,双原子分子的典型值为 $10^5 \sim 10^6$ dyn/cm,代入其他常数值近似有

$$\frac{p_i}{p_\alpha} \approx \left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4} \frac{m^{3/4} e^2}{\sqrt{2}\hbar^{3/2} k^{1/4}} \approx \left(\frac{m}{\mu}\right)^{1/4} \ll 1$$

一般分子都满足这个条件,所以玻恩-奥本海默近似是一种好的近似。只有对很轻的分子这个比值较大,偏离大些。如氢分子的 $p_i/p_\alpha \approx (1/1000)^{1/4} \approx 1/6$。还有一种情况,当分子有某种对称性造成电子波函数简并时,原子核坐标的任何足以破坏这个对称的细小位移都会解除这个简并,从而造成能级分裂,这种效应即前面提到的 Jahn-Teller 效应。

二、分子的势能函数[2~6]

分子的电子运动方程(3.1.4)式的本征能量即分子的势能函数 $V(\boldsymbol{R}_\alpha)$是一个重要物理量,它是各个原子核坐标 $\boldsymbol{R}_\alpha$ 的函数,即有 $V(\boldsymbol{R}_1, \boldsymbol{R}_2, \cdots)$,实际上构成了通常所说的势能面。分子的势能函数由解电子运动方程得到,不同分子、不同电子态都不一样,分子的每个电子状态有不同的势能函数 $V(\boldsymbol{R}_\alpha)$。对一个确定的分子的电子束缚态,双原子分子的核构形只与核间距离 R 有关,因此,势能函数最简单,只有一个变量 $V = V(R)$。当核构型改变时,R 变化,即有转动和振动运动,电子波函数和能量也变化。以 V 对 R 作图就得到常见的势能曲线,如图 3.1.1。

双原子分子的势能曲线主要有三大类。第一类是只有势阱的能形成稳定平衡结构的双原子分子的势能曲线,如图 3.1.1 中曲线(1),由于 $V(R)$中包含核间的排斥能,在 $R\to 0$ 时,排斥能急剧增大,使 $V(R\to 0)\to\infty$;在 $R\to\infty$ 处,$V(\infty)$等于分离成两个原子的能量之和,在这个图上设为零。在曲线极小处核间距为平衡位置 R_e,差

$$D_e = V(\infty) - V(R_e) \tag{3.1.9}$$

叫平衡解离能,即处于某个稳定的电子态的分子解离成分离原子所需作的功。分离原子可能处于基态,也可能是激发态原子。基态分子分离形成基态电子态的原子的平衡解离能叫分子结合能,也称为键能。这类势能曲线广泛地存在于基态和

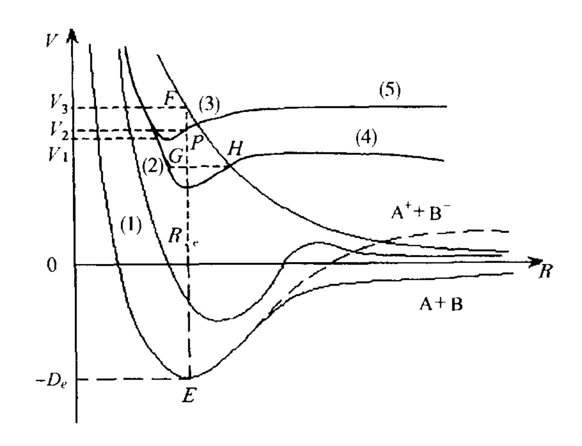


图 3.1.1　分子的一般势能曲线

激发态。分子解离也可以形成两个带正、负电的离子，由于存在库仑吸引力作用，在 $R\to\infty$ 的渐近线的能量应比解离成中性原子的高，如图中虚线 $A^+ + B^-$。高出部分应等于 A 原子的电离能与 B 原子的电子亲和能之差，如 H_2 为 13.60 − 0.75 = 12.85(eV)，NaCl 为 5.14 − 3.72 = 1.42(eV)。

第二类势能曲线是有势阱和势垒的能形成稳定(或亚稳定)分子的势能曲线，如图 3.1.1 中曲线(2)。这类势能曲线具有两个极点：一个是极小点，即平衡点；另一个是极大点，即形成势垒。形成势垒的原因有多种，例如，带电离子分子解离为两个同种极性电荷的离子，它们的库仑排斥力作用使在相距较远时形成势垒；后面谈到的预解离也会导致极大。

第三类是排斥势能曲线(3)，随着两原子距离的减少，分子势能增高，不出现任何势阱。这类势能曲线对应不稳定的排斥态。

图中曲线(5)是中性分子电离后的离子的势能曲线，图上画的也是形成稳定离子的第一类势能曲线，如果假设曲线(1)和(5)分别是分子和它的一次电离的离子的基态势能曲线，那么曲线(1)和(5)的极小点之间的能量差即为中性分子的绝热电离势，或电离能、电子结合能。

$$E_b = V_1 + D_e \qquad (3.1.10)$$

理论上要通过计算末态离子和初态分子总能量后相减得到，这是相当繁杂的。可以采用两种近似方法计算电离能，一种是突然近似，认为电离后的离子体系同电离前相比，除某一轨道发射一个电子之外，分子构型不变，其余电子的运动状态不发生变化，而处于一种被“冻结”的状态，由此导致 Koopmans 规则：电离能数值上等于中性分子该轨道自洽单电子波函数的本征能量的负值 $E_b^{\,i}$，这被称为 Koopmans 电

离势。另一种是绝热近似,考虑到从某一轨道电离出一个电子时会使原来体系中平衡的势场遭到破坏,分子中电荷要重新分布,其余电子轨道将会收缩或膨胀,使分子构型改变。这种电子结构的重新调整叫电子弛豫,弛豫的结果是放出弛豫能δE,绝热电离势已经考虑并减去了这部分弛豫能。理论上计算出电离后离子的总能量减去分子的总能量即为绝热电离势。由此可见,理论计算的绝热电离势更接近电离能实验值,总是比 Koopmans 电离势小,更精确的计算还要考虑相对论效应和电子的关联效应造成的修正,同时还要考虑零点能修正,即不是从势能曲线的最低点,而是从振动态$v=0$处计算。

通过光电离实验由光子能量减去测量的光电子能量或(e,2e)实验由入射电子能量减去测量的两出射电子能量可以从实验上得到分子的电离能(见第六章)。当然,从实验考虑,如果能够分辨开振动谱,则相应于从分子基态电子态的$v=0$到离子基态电子态的$v'=0$的能量相应于绝热电离势,对应谱带开头处谱线,而从$v=0$垂直线往上与离子基态势能曲线相交处的v'的能量称为垂直电离势,对应谱带最强谱线[2~5]。在不能振动分辨时,电离能的实验值应是平均值,更接近垂直电离势。通常垂直电离势大于绝热电离势。

无论是分子的电离,还是解离,入射光子具有的或入射电子的能量损失超过电离能或平衡解离能的那部分能量主要转移为电离电子或解离离子的动能。因此,在分子的吸收谱中,除了分立谱之外,还会出现连续谱。电离的情况如上所述,一种常见的解离情况是,分子吸收光子由稳定的束缚态(1)跃迁到不稳定的排斥态(3),这时最概然的吸收跃迁是从低态势能极小点E垂直向上到达F点,然后沿曲线(3)解离成A + B。由于光子和电子的传能时间很短,远小于原子核的运动时间,因此非垂直跃迁概率较小。分子的解离能应是F点与E点的能量差V_3+D_e,不等于分子的平衡解离能D_e,多余部分V_3变为解离后两粒子 A 和 B 的动作。

还有一种解离情况称为预解离,这是在分子被从曲线(1)激发到如图曲线(4)上情况。由于曲线(4)与解离曲线(3)在H点有交叉,当(3)与(4)对应的电子态对称性相同,如果曲线(4)的振动能达到H点高度时,从E跃迁到曲线(4)G点以上的分子就将经由曲线(3)无辐射跃迁到连续区而解离,其寿命比正常的谱线跃迁短得多,称为预解离。因此,由于离散态[曲线(4)]和连续态[曲线(3)]的相互作用导致预解离,预解离导致吸收谱是一个弥散的宽峰,而发射谱则发生中断。

一般离子键和共价键形成的分子的电子基态势阱较深,D_e较大,因而它们在物理上是稳定的。其中有些分子在常温下不能形成稳定气体,如P_2和 OH,它们在化学上不稳定。还有一类分子,如He_2、Ar_2、Ne_2、Xe_2、ArO 等,它们是由范德瓦尔斯力构成,基态D_e又小很多,比室温下热能还小,物理上化学上均不稳定,在室温和低压下,大多数分子自动解离成两个原子。但是它们的低激发态是原子结合的稳

定态，当压力较大时，原子经常处于碰撞状态，这时吸收谱就不是原子线谱，而是连续谱，这类分子称为准分子(excimer)。

下面再进一步讨论势能函数，根据势能曲线 $V(R)$可以计算出原子间相互作用力 $F(R)$[2]

$$F(R)=-\frac{\mathrm{d}V(R)}{\mathrm{d}R} \tag{3.1.11}$$

若 $F(R)>0$，则原子间的作用力属排斥力，所在的区间为排斥支；若 $F(R)<0$，则为吸引支。对于稳定态分子，如曲线(1)，在分子的平衡核间距 R_e 处，$F(R_e)=0$，即在这一点上原子间的吸引力正好等于排斥力，$R<R_e$ 区间为排斥支，$R>R_e$ 区间为吸引支。

进一步可以定义出各阶力常数

$$f_n=\left.\frac{\mathrm{d}^nV(R)}{\mathrm{d}R^n}\right|_{R=R_e},\quad n=2,3,4,\cdots \tag{3.1.12}$$

f_n 为 n 阶力常数，f_2 又称为谐性力常数，而其余的为非谐性力常数。力常数与分子中化学键的振动有关，它们(如 f_2、f_3、f_4)与下一节将要给出的一些谐性和非谐性光谱常数之间有一定的函数关系，通过这些关系可由光谱实验得到的光谱常数求得这些力常数。

双原子分子的势能曲线仅需用一个变量，相比于多原子分子体系的势能面，其形式是简单的，虽然也可以从光谱数据和动力学散射数据反演求得势能曲线，但是它们都不能提供一个计算势能曲线的解析式，所以，如何选择较好的势能函数，仍有大量的工作要做。几十年来人们已提出了许多种势能函数，其中最著名的势能函数的经验形式是莫尔斯(Morse)函数[2]

$$V(R)=D_e\left[\mathrm{e}^{-2\alpha(R-R_e)}-2\mathrm{e}^{-\alpha(R-R_e)}\right] \tag{3.1.13}$$

其中，α 是莫尔斯参量，由式(3.1.12)可得 $f_2=2D_e\alpha^2$，因此 α 可由光谱数据得到。这个函数符合势能函数的要求：$V(\infty)=0$，$V(R_e)=-D_e$，$V(0)$虽不$\to\infty$，但也是一个大值。

这些较好的势能函数在平衡核间距附近有良好行为，能较好给出较低的振动转动能级特性，但对于远离平衡核间距即在渐近区和解离区就难有好的表现。近年来，孙卫国等重新仔细研究了力常数和光谱数据的关系，选择已有好的势能函数作主体，增加一项变分修正，用能量自洽法得到的势能函数在渐近区也能更好地描述实验行为[22]。

由 N 个原子组成的多原子分子的势能函数就比双原子分子复杂得多，不再是一条曲线，其势能面 $V(R_\alpha)$是 $3N$ 个坐标参量的函数，在玻恩-奥本海默近似下，势能面不受分子平动和转动的影响，$V(R_\alpha)$可用$3N-6$(对线形分子是 $3N-5$)个内

禀振动坐标来描述。从几何上看,势能面 $V(R_a)$是以 $3N-6$ 个内禀振动坐标为基矢的高维空间中的一个超曲面。不仅内禀坐标多,而且分子几何变化也多样,因此多原子分子的势能面的形状是十分复杂的。

势能面上最重要的特征是势能面上的稳定点,在稳定点能量梯度为零,即势能对 $3N-6$ 个内禀振动坐标的一阶偏微分值均为零。有意义的是形成极小点的势阱,向任意方向作一微小变化,势能都增大,即势能对所有内禀振动坐标的二阶偏微分值均大于零。实际上通常会出现多个有稳定点的势阱,处于这些稳定点的态称为平衡态能量最低的点就代表分子的最稳定基态,而其他的极小点均为亚稳态。

形成势阱的稳定点对 $3N-6$ 个内禀振动坐标的二阶偏微分值均为正值。还有一类稳定点——鞍点也是有意义的,它们的二阶偏微分值中只有一个是负值。势能面上的鞍点通常是连接稳定极小点、反应物通道和产物通道的能量最低曲线(即反应途径)上的极大点,但对鞍点的其他主坐标又是最小点。鞍点对于化学反应中间过渡态的研究有意义。

因此,势能面和势能函数的形式是非常复杂的[2],这儿就不详细介绍。

§ 3.2 双原子分子的转动和振动结构

一、刚性转子的转动能级和纯转动光谱[5~11]

这一节首先讨论双原子分子的转动和振动能级结构,它由上节核运动方程确定

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_a}\nabla_a^2-\frac{\hbar^2}{2M_b}\nabla_b^2+V(R)\right]\psi_N=E_t\psi_N \tag{3.2.1}$$

公式前两项是分子两个核 a 和 b 的动能。这是一个两体问题,可以通过坐标变换用它们的质心坐标和相对坐标代替两个核的各自坐标,于是

$$-\frac{\hbar^2}{2M_a}\nabla_a^2-\frac{\hbar^2}{2M_b}\nabla_b^2=\frac{\hat{P}_M^2}{2M}+\frac{\hat{P}_\mu^2}{2\mu}=\frac{\hat{P}_M^2}{2M}-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \tag{3.2.2}$$

其中,$M=M_a+M_b$,μ 为折合质量,$\mu=\dfrac{M_aM_b}{M_a+M_b}$。因此,双原子分子的核运动在质心系就化为在分子势能 $V(R)$作用下的质量为 M 的质心平动和质量为 μ 的单粒子内部运动,即转动和振动。如果取分子质心为坐标原点,坐标轴随分子平动而不转动,则平动只影响总能量,不影响转动和振动波函数,平动可以不考虑。于是两体问题就简化为一个质量为 μ 的单粒子运动,方程(3.2.1)化为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2+V(R)\right]\psi_N=E\psi_N \tag{3.2.3}$$

这里 ψ_N 是除平动以外的核运动波函数，E 是除平动能以外的分子能量，包括振动能 E_v、转动能 E_r、核排斥能和电子能量。

由于 $V(R)$只依赖核间距 R，在球坐标下，这是一个中心力场问题，可以分离变量，令

$$\psi_N = F(R)Y_J^M(\theta,\varphi) \tag{3.2.4}$$

式中 $Y_J^M(\theta,\varphi)$是球谐函数，只与分子的转动角度 θ 和 φ 有关，$F(R)$是径向函数，只与核间距有关。像氢原子一样，可以得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right)+\frac{1}{2\mu R^2}\hat{L}^2+V(R)\right]F(R)Y_J^M(\theta,\varphi)=EF(R)Y_J^M(\theta,\varphi) \tag{3.2.5}$$

$\hat{L}^2$ 是分子转动角动量算符，是 θ、φ 的函数。假设分子的核振动只发生在它的平衡位置 R_e 附近很小的区域，有展开式

$$\frac{1}{R^2}=\frac{1}{R_e^2}\left[1-2\frac{R-R_e}{R_e}+3\frac{(R-R_e)^2}{R_e^2}-\cdots\right] \tag{3.2.6}$$

方程(3.2.5)中哈密顿量的第 1,3 项只是 R 的函数，第 2 项 R^2 用常数 R_e^2 代替则只是θ 和 φ 的函数，于是分离变量后两边共同等于一常数 $-E_r$ 就得到

$$-\frac{1}{F(R)}\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left(R^2\frac{\mathrm{d}F(R)}{\mathrm{d}R}\right)+V(R)-E$$

$$=-\frac{1}{Y_J^M(\theta,\varphi)}\frac{1}{2\mu R_e^2}\hat{L}^2Y_J^M(\theta,\varphi)=-E_r$$

由此得到两个方程

$$\frac{1}{2\mu R_e^2}\hat{L}^2Y_J^M(\theta,\varphi)=E_rY_J^M(\theta,\varphi) \tag{3.2.7}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left(R^2\frac{\mathrm{d}F(R)}{\mathrm{d}R}\right)+V(R)F(R)$$

$$=(E-E_r)F(R) \tag{3.2.8}$$

第一个方程为转动方程，是在假设分子是刚性即 $R=R_e$ 情况下得到的，第二个为振动方程，下段讨论。现在讨论转动方程的解，由于角动量平方算符有本征值

$$\hat{L}^2Y_J^M(\theta,\varphi)=J(J+1)\hbar^2Y_J^M(\theta,\varphi)$$

由此得到分子的刚性转动能量为

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I_e} J(J+1) = hcB_e J(J+1) \tag{3.2.9}$$

式中 J 为转动量子数，$J=0,1,2,\cdots$，转动惯量 I_e 和转动常数 B_e 分别为

$$I_e = \mu R_e^2,\ B_e = \frac{\hbar}{4\pi I_e c} \tag{3.2.10}$$

波函数为球谐函数 $Y_J^M(\theta,\varphi)$，与氢原子(2.2.17)式相同。能级对磁量子数 M 是简并的，$M=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm J$，简并度为 $2J+1$。由此得到分子转动能级如图 3.2.1 上图。邻近能级间隔

$$\Delta E_r = hcB_e[J(J+1)-(J-1)J] = 2hcB_e J \tag{3.2.11}$$

不是等间隔，是 hcB_e 的 2,4,6,8,⋯倍，光谱是等间距的如图 3.2.1 下图所示。

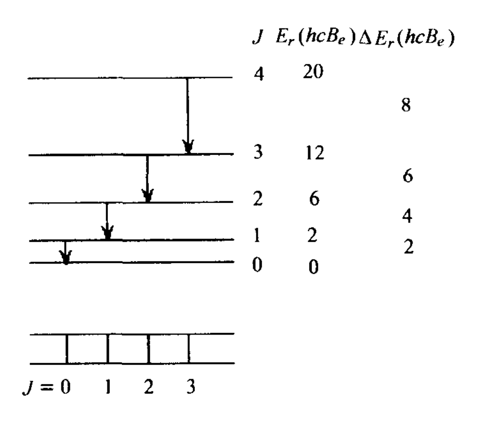


图 3.2.1 分子的转动能级(刚性转子模型)

像原子一样，能级之间的电偶极跃迁(即发射和吸收光子)服从角动量的选择定则：

$$\Delta J = \pm 1,\quad \Delta M = 0, \pm 1 \tag{3.2.12}$$

$\Delta J=+1$ 相应于吸收过程，$\Delta J=-1$ 相应于发射过程，$\Delta J=0$ 不存在。这是由于将在 § 3.5 讨论中给出，对确定的电子态，相邻转动能级的宇称相反。因此，$\Delta J=0$ 不存在，由宇称守恒要求而被排除，角动量守恒要求只有相邻能级之间能够发生电偶极跃迁，如图所示。各转动谱线的能量 ΔE_r 是不相同的，但各转动谱线的能量间隔是相同的，均为 $2hcB_e$。

以上结果是在假设核间距不变的情况下导出，这是刚性转子模型。

二、简谐振子的振动能级和振动转动光谱[5-11]

当假定核的振动发生在它的平衡位置附近很小的区域时，可以把势能函数

$V(R)$在 R_e 附近展开成泰勒级数

$$V(R) = V(R_e) + V'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}V''(R_e)(R - R_e)^2$$

$$+ \frac{1}{6}V'''(R_e)(R - R_e)^3 + \frac{1}{24}V''''(R_e)(R - R_e)^4 + \cdots \tag{3.2.13}$$

由于在 $R = R_e$ 处 $V(R)$有极小值，$V(R_e) = -D_e$。所以 $V'(R_e) = 0$，$V''(R_e) > 0$。对小振动，$R - R_e$ 为小量，略去三次方以上项，有

$$V(R) \approx V(R_e) + \frac{1}{2}V''(R_e)(R - R_e)^2 \tag{3.2.14}$$

因为简谐振动的物体所受的力与它的位移成正比

$$f = -k(R - R_e) \tag{3.2.15}$$

它的势能

$$V_h(R) = -\int_{R_e}^{R} f\mathrm{d}(R - R_e) = \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

为抛物线形，由式(3.2.14)可见，分子的势能函数描述一维线性振动运动，$k = V''(R_e)$。它的平衡振动频率为

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{V''(R_e)}{\mu}\right)^{1/2} \tag{3.2.16}$$

其中，k 即为前述二阶力常数f_2，$f_2 = 4\pi^2\mu\nu_e^2$。由此可见，式(3.2.14)表示的势能是抛物线形，如图 3.2.2 中虚线所示。可以看到，实际的分子势能曲线(实线)只在 R_e 附近与 $V_h(R)$相符。在 $R < R_e$ 一侧，由于核排斥能迅速增大，$V(R)$曲线比抛物线要陡。在 $R > R_e$ 一侧，由于核排斥能减少得快，$V(R)$曲线比抛物线要平缓。

将式(3.2.14)代入式(3.2.8)就得到一维线性谐振子方程。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{R^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left(R^2\frac{\mathrm{d}F(R)}{\mathrm{d}R}\right) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2F(R)$$

$$= [E - E_r - V(R_e)]F(R) = E_vF(R) \tag{3.2.17}$$

量子力学可严格求出此线性谐振子方程的解为

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e \tag{3.2.18}$$

振动量子数 $v = 0,1,2,\cdots$。

再考虑转动能和电子能后，分子除平动能以外的能量为

$$E = V(R_e) + E_v + E_r$$
$$= V(R_e) + \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e + J(J+1)hcB_e \qquad (3.2.19)$$

即转动能级和振动能级是从势能曲线底部往上排列。$V(R_e)$项是包括核排斥能在内的 R_e 处的电子能量，决定于所处的电子态，对给定电子态为常数，$V(R_e) = E_e(R_e) + Z_aZ_be^2/R_e$。由此得到的分子振动能级如图 3.2.2 所示，按振动量子数 $v=0,1,2,\cdots$从势能曲线底部往上排列。邻近能级间隔与转动能级不同，是等间隔的，

$$\Delta E_v = h\nu_e$$

相应于简谐振动能量。$v=0$ 的最低能级有零点能$(1/2)h\nu_e$。

振动能级之间的电偶极辐射服从选择定则

$$\Delta v = 0, \pm 1, \quad (\pm 2, \pm 3\cdots) \qquad (3.2.20)$$

括号内表示跃迁概率很小，它们对一维线性振动跃迁是禁戒的，是由于后面要讨论的非谐性效应造成的。对同一电子态，$\Delta v=0$给出分子的纯转动光谱，$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \cdots$给出振动-转动光谱。在不涉及电子态跃迁时，$\Delta v = +1, +2, \cdots$的是吸收光谱，写为 $v+1 \leftarrow v, v+2 \leftarrow v, \cdots$。$\Delta v$ 为负号的是发射光谱。

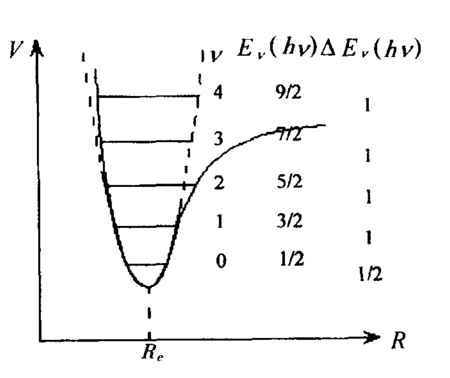


图 3.2.2 分子的振动能级(简谐振子模型)

在振动转动跃迁中，转动量子数的选择定则 $\Delta J = \pm 1$ 仍成立。不过与纯转动跃迁不同，在那儿受能量守恒限制，ΔJ 只能 $= +1$ 或 -1，在这儿无论是吸收跃迁，还是发射跃迁，$\Delta J = \pm 1$ 均存在，因此，在振动转动光谱中存在两个支。相应于 $\Delta J = +1$的称为 R 支，它的波数为

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + 2B_e(J+1), \quad J=0,1,2,\cdots$$

相应于 $\Delta J = -1$ 的称为 P 支，它的波数为

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e - 2B_eJ, \quad J=1,2,3,\cdots$$

$\tilde{\nu}_e = (E_{v'} - E_v)/hc$，是纯振动光谱的波数，$J$ 是下转动能级的量子数。由此可见，振动转动光谱的谱线是围绕 $\tilde{\nu}_e$ 向两边等间隔$(2B_e)$扩展。由于 $\Delta J \neq 0$，$\tilde{\nu}_e$ 不能发生，是一条缺线，称为基线，相应于纯振动跃迁不能发生。图 3.2.3 所示的 HBr 的基频谱带$(v=1 \leftarrow 0)$的转动结构就显示了如上特性[12,6]。

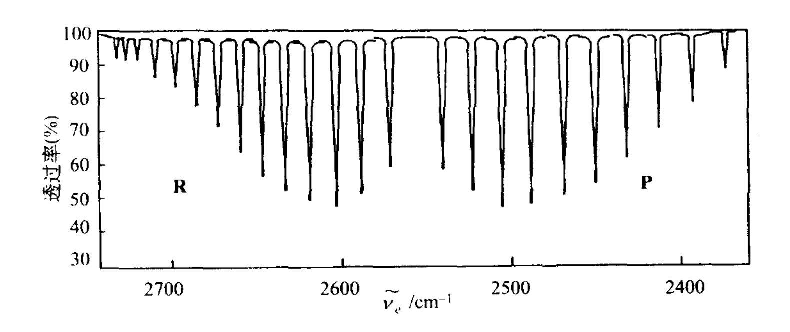


图 3.2.3　HBr 分子的基频振动吸收谱带($v=1 \leftarrow 0$)的转动结构

最后来比较一下几种能量的数量级。对 H_2 分子基态，解离能 $V(R_e)=4.72\text{eV}$，电离能 $=15.43\text{eV}$，第一电子激发能为 11.3eV，振动能为 $h\nu_e=0.2\text{eV}$，转动能为 $2hcB_e=1.6\times10^{-2}\text{eV}$。由此可见，电子激发能的间隔比振动能的间隔大很多，而振动能的间隔又比转动能的间隔大很多。质量更重的分子转动惯量更大，B_e 更小，转动能级间隔更密，两个振动能级之间有更多的转动能级。

三、不同能级上的布居[13,1]

如果没有外界作用，只有热运动，由于分子之间碰撞而彼此交换能量，使有些分子被激发到较高能态，有些退激发到较低能态。达到热平衡时，处在各个能态 i 的分子数 N_i 即布居数取决于状态的能量 E_i 和温度 T，服从玻尔兹曼分布[13]

$$N_i = \frac{N_0 g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kT}} \tag{3.2.21}$$

k 为玻尔兹曼常量，N_0 是分子数，N_i 是处在 i 能态的分子数，g_i 是 i 能态的统计权重，即能级的简并度。由上式可得，处在二能级上的分子数 N_2 与 N_1 之比为

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-(E_2-E_1)/kT} \tag{3.2.22}$$

由此可见，对于电子激发态，能级间隔 ΔE_e 通常在室温下远大于 kT（当 $T=300\text{K}$ 时，$kT=0.025\,8\text{eV}$），因此 E_i 越大，能级越高，则分子数或原子数越少，基态上数目最多。如 Na 原子的 $E_2-E_1=2.14\text{eV}$，基态 3^2S 的 $g_1=2$，第一激发态 3^2P 的 $g_2=6$，有 $N_2=2.5\times10^{-36}N_1$，室温下钠原子几乎全部在基态。

但分子的振动和转动能量比原子和分子的电子激发能量小很多，因此常常不全在基态上，有一部分会分布到激发态上。对于振动激发态 v，由于振动态没有简并，$g_i=1$，处于振动态 v 的能量 $E_v=(v+1/2)h\nu$，在(3.2.21)式中的分子分母中的

$(1/2)h\nu$ 部分消掉,分母 $v=0$ 到 ∞ 求和用积分代替得 $kT/h\nu$,因此在热平衡下分子在振动能级 v 上的布居数为

$$N_v = N_0 e^{-vh\nu/kT} \Big/ \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vh\nu/kT} \approx \frac{N_0 h\nu}{kT} e^{-vh\nu/kT} \tag{3.2.23}$$

由于 $h\nu$ 是 0.1eV 量级,仍比室温下 kT 大,因此随振动量子数 v 增大,分子布居数按指数规律下降,大多数分子在电子基态的 $v=0$ 基态上。振动光谱的吸收谱带系主要由 $1\leftarrow0, 2\leftarrow0, 3\leftarrow0$ 等跃迁组成,称为基频、第一泛频和第二泛频等,强度逐次减弱,由选择定则限制,如图 3.2.4 所示。[6]

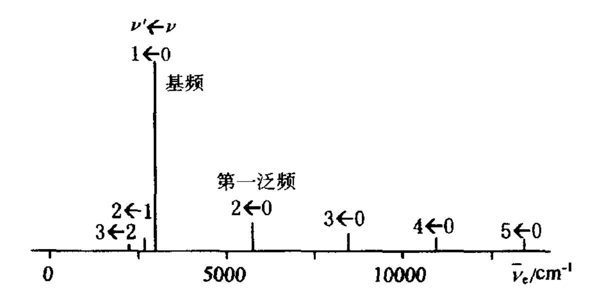


图 3.2.4 HCl^{35} 分子的振动吸收谱带系

某些分子振动频率较低,或在较高温度下,则可以观察到 $v'\leftarrow0$ 谱带旁边的 $v\neq0$ 的较弱的热带,基频谱带旁边的热带是 $2\leftarrow1, 3\leftarrow2$ 等,由于振动非线性,能级间不是完全等间隔,因此热带并未与基频重合,而是在旁边紧靠它。

对于转动激发态 J,能级 J 的简并度 $g_J=2J+1$,(3.2.21)式中的分母用积分代替,得到 kT/hcB_e。因此处于 $v=0$ 的各转动能级上的分子数布居为

$$N_J = \frac{N_0(2J+1)e^{-hcB_eJ(J+1)/kT}}{\sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-hcB_eJ(J+1)/kT}} \approx \frac{N_0 hcB_e}{kT}(2J+1)e^{-hcB_eJ(J+1)/kT} \tag{3.2.24}$$

这时随 J 增大的分子布居数不仅与公式中的指数下降有关,简并度 g_J 的作用变得可观。由于室温下在低激发区转动能级间隔 $2hcB_eJ \ll kT$, N_J 中指数部分随 J 增大开始下降较缓,而 $g_J=2J+1$ 随 J 线性增大上升较快,因此分子数按能级转动量子数 J 的布居不是单调分布,它的最大值不是出现在 $J=0$ 基态。由上式对 J 微分并取 0 得到

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB_e}} - \frac{1}{2} \tag{3.2.25}$$

例如,CO 分子的 $B_e = 1.922\text{cm}^{-1}$,300K 时处于 $v = 0$ 的各转动能级上的布居如图 3.2.5 所示[1],有一最大值,$J = 7$,按上式算出 $J = 6.9 \approx 7$。

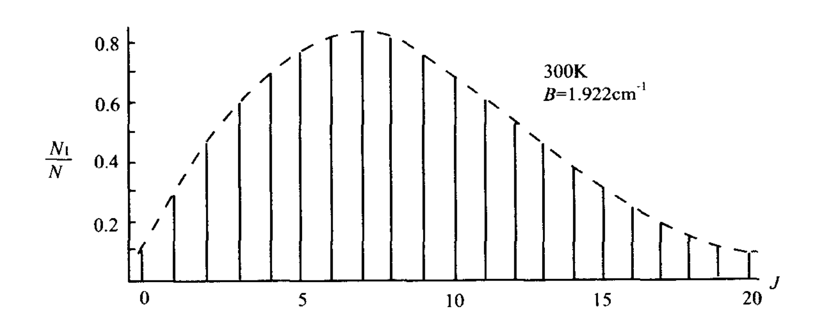


图 3.2.5 CO 分子基态纯转动吸收谱

至于振动跃迁中伴随的转动跃迁,则不像纯转动跃迁一样只有单支,而是形成 P 支($\Delta J = -1$)和 R 支($\Delta J = +1$),如果是在室温下发生的吸收谱线,其转动谱的强度分布较为简单,也是有极大值的分布,这是由于分子是从 $v = 0$ 振动带往上跃迁,分子在初能态有如上的转动分布。因此,无论是 P 支还是 R 支,分子的振转吸收谱类似 CO 的 $v = 0$ 的转动谱分布有最大值布居,图 3.2.3 上的 HBr 基频谱带 ($v = 1 \leftarrow 0$)的转动结构就是这样。

当然,各种发射谱不反映分子的热布居,因而它们的强度分布就不具有如上所述的分布。

四、非谐性与非刚性效应和振动与转动的耦合作用[5~11]

前面讨论的振动转动能级结构的处理不是严格的,主要使用了三种近似:

(a)玻恩-奥本海默近似,假设电子运动时核不动,总波函数是电子的与核的乘积,电子波函数对核坐标微分为零,因此把电子运动与核运动分开处理;

(b)核运动方程(3.2.5)式中与角动量有关的项中的核距离 R 近似为常数——核平衡距离 R_e,即分子是刚性转子,从而把转动运动与振动运动分开处理;

(c) (3.2.13)式中的分子势能函数用抛物线近似处理,略去$(R - R_e)$的三次方以上的项,得到线性谐振子解。

(b)和(c)近似实际上均是假设了分子在核之间作小振动,这只在电子能量基态和低振动激发态的情况下才较好描述分子振动转动能级结构。

用定态微扰方法对上述近似下得到的能量进行修正,可以得到上述 $E^{(0)}$ 的一次微扰和二次微扰修正 $E^{(1)}$、$E^{(2)}$。微扰项取 $V(R)$展开式中$(R - R_e)$的三次项和

四次项以及 $1/R^2$ 展开式中$(R-R_e)$的一次项和二次项，得到总能量用一系列光谱常数表示的经验公式，忽略更高次项为

$$E = V(R_e) + h\nu_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + hcB_eJ(J+1) - h\nu_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 - hc\alpha_e\left(v+\frac{1}{2}\right)J(J+1) - hc\bar{D}_eJ^2(J+1)^2 + hY_{00} + h\nu_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 + hcH_eJ^3(J+1)^3 \tag{3.2.26}$$

式中各个光谱常数与各阶力常数 f_n 之间的关系为

$$\nu_e x_e = \frac{c^2B_e^2R_e^4}{4h\nu_e^2}\left[\frac{10cB_eR_e^2f_3^2}{3h\nu_e^2} - f_4\right],$$

$$\alpha_e = -\frac{2cB_e^2}{\nu_e}\left[\frac{2cB_eR_e^3f_3}{h\nu_e^2} + 3\right],$$

$$\bar{D}_e = \frac{4c^2B_e^3}{\nu_e^2},$$

$$Y_{00} = \frac{c^2B_e^2R_e^4}{16h\nu_e^2}\left[f_4 - \frac{14cR_e^2B_ef_3^2}{9h\nu_e^2}\right]$$

$f_3 = V'''(R_e)$，$f_4 = V''''(R_e)$。式(3.2.26)中头三项的物理意义前面已叙述了，即分子解离能、线性振动能和刚性转动能。第四项代表振动能级的非谐性效应，与 $V(R)$展开项中$(R-R_e)$的三次项和四次项有关，是势能函数偏离谐振子势的结果。$\nu_e x_e$ 称为非谐性常数，大多数分子是正值，降低振动能级。它的影响随 v 增大而迅速增加，使振动能级间隔逐渐减小，能级越来越密。图3.2.6是 H_2 分子基态势能曲线和振动能级，在 $v=14$ 以上的振动能级超过了解离能，进入连续区。虚线为莫尔斯函数。[6,7]

式中第五项代表振动和转动相互作用，α_e 称为振动-转动耦合常数。由于振动能量比转动能量大很多，这一项实际上反应了振动运动对转动能级的影响，可以合并到第三项，把 B_e 改为 $B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2)$。由于 f_3 为负，通常 α_e 为正，使转动能量减少。物理上这样理解，由于势能的非谐性，$R > R_e$ 边势能函数上升较缓，随 v 增加，平均核间距增加，有效转动惯量增加，转动能就减小了。另外，即使势能没有非谐性，即 $f_3=0$，α_e 也不为零，$\alpha_e = -6B_e^2/\nu_e$。不过这个修正一般小于前者。

式中第六项代表离心畸变，$\bar{D}_e$ 称为离心畸变常数，代表转动能级的非刚性效应。当转动量子数增大(转快了)，由于分子是非刚性的，离心力使 R 增大，有效转动惯量增大，转动能量降低。一般较低的 J 能级这个效应很小，只有很大的 J 能

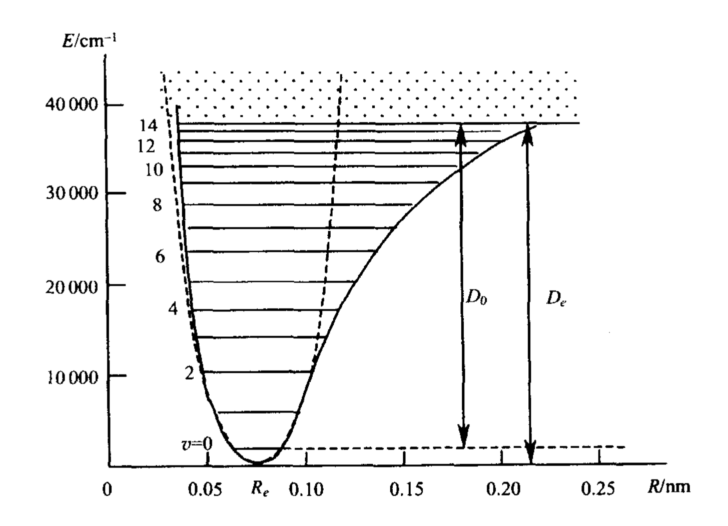


图 3.2.6 氢分子的基态势能曲线和振动能级

级才有显著影响。

式中第七项是常数，由势能非谐性引起的，很小，一般可不考虑，归到零点能中去。

式中最后两项是用更高级的微扰理论计算的对振动和转动能量的更高次修正，事实上修正值也很小，一般不再考虑。

表 3.2.1 是某些双原子分子的光谱常数[5]，其中$\widetilde{\nu}_e = \nu_e/c$。由表中数值可以看出，通常分子的转动能（由含有 B_e 的列代表）远小于振动能（由含有$\widetilde{\nu}_e$的列代表），振动能级的含有$(v+1/2)^2$ 的非谐性修正项（由含有$\widetilde{\nu}_e x_e$ 的列代表）与转动能大约同数量级，振动转动作用修正项（由含有α_e的列代表）又小很多，分子转动的非刚

表 3.2.1 某些双原子分子的常数

分子	电子谱项	R_e /nm	k_e /(mdyn/nm)	$\widetilde{\nu}_e$ /cm^{-1}	B_e /cm^{-1}	$\widetilde{\nu}_e x_e$ /cm^{-1}	α_e /cm^{-1}	$\overline{D}_e$ /cm^{-1}
H_2	$X^1\sum_g^+$	0.07412	57.56	4403.2	60.85	121.3	3.06	$4.7\cdot10^{-2}$
HF	$X^1\sum^+$	0.09168	96.59	4138.7	20.956	90.0	0.796	$2.2\cdot10^{-3}$
N_2	$X^1\sum_g^+$	0.10977	229.4	2358.0	1.998	14.1	0.0177	$5.7\cdot10^{-6}$
CO	$X^1\sum^+$	0.11283	190.18	2169.8	1.9313	13.294	0.0175	$6.2\cdot10^{-6}$
CO	$d^3\Delta$	0.13700	53.66	1152.6	1.3099	7.281	0.0168	$5.8\cdot10^{-6}$
O_2	$X^3\sum_g^-$	0.12074	117.66	1580.2	1.4456	12.0	0.0158	$4.8\cdot10^{-6}$
I_2	$X^1\sum_g^+$	0.2667	17.20	214.52	0.0374	0.61	0.0001	$4.5\cdot10^{-6}$

性效应造成转动能级的含有 $J^2(J+1)^2$ 项(由含有 $\bar{D}_e$ 的列代表)的修正更加小得多。

§3.3 双原子分子的电子态结构

一、独立电子近似和分子轨道[6,1,11,14,15]

分子除了有原子核的转动运动和振动运动形成的能级之外,还有电子运动形成的电子能级,它与前面讨论的分子势能函数紧密相关。像在原子中一样,分子中电子也有各种轨道运动和自旋轨道相互作用,能形成不同的能量状态。我们先讨论分子的电子轨道运动。

分子比原子复杂。双原子分子有两个力心,核的电场失去了球形对称性,是非中心力作用,价电子的轨道角动量平方算符 $\hat{L}^2$ 不再与电子运动哈密顿算符 $\hat{H}_e$ 对易,$\boldsymbol{L}$ 不再是守恒量,角动量量子数 l 不是好量子数。但核电场在通过两原子核的连轴方向(即 z 方向)上是对称的,电子在轴对称联合电场中运动,虽然角动量 $\boldsymbol{L}$ 不再守恒,但由于联合轴对称电场作用在轴对称分布电子云上的力是轴对称的,平均通过 z 轴,对 z 轴力矩为0,所以 $\boldsymbol{L}$ 在对称轴上分量L_z是守恒量,$L_z=m\hbar$。不同于磁场情况,在电场对称轴 z 相反方向的两个态有同样能量,是二重简并,只不过电子云绕 z 轴转动方向相反而已。因此,在分子情况下,若单个电子的轨道角动量磁量子数为 m,通常引入一个新的量子数 $\lambda=|m|$来表示单个电子的状态,$L_z=\lambda\hbar$

$$\lambda=|m| \tag{3.3.1}$$

称 $\lambda=0,1,2,3,\cdots$的电子状态为 σ、π、δ、$\varphi\cdots$,类似原子中的 s、p、d、f、…。处于这些态的电子分别称为 σ 电子、π 电子、…等。因此,在分子物理中,不用轨道角动量 $\boldsymbol{L}$ 来描述电子状态,而是用 $\boldsymbol{L}$ 在对称轴 z 方向上分量 L_z 描述电子状态。

如果分子中有多个电子,由于在式(3.1.2)中电子和电子的排斥势能项中包含 r_{ij}^{-1}形式,难以分离变量,即使用了玻恩-奥本海默近似分离了电子和核的运动,也无法严格求解多电子体系的电子运动薛定谔方程(3.1.4)。为此,类似多电子原子情况,还要使用独立电子近似,把分子中每一个电子看成是在其他电子和核所形成的平均库仑势场中独立地运动,于是单电子的哈密顿算符 $\hat{H}_i$ 及波函数就只与一个电子的坐标相关联,于是可以将多电子问题近似处理成单电子问题,单电子波函数 $\psi_i(r_i)$被称为轨道,独立电子近似又称为轨道近似,满足单电子定态薛定谔方程

$$\hat{H}_i(r_i)\psi_i(r_i)=\varepsilon_i\psi_i(r_i) \tag{3.3.2}$$

因此,根据独立电子近似,分子中各个电子在对称轴方向上的轨道角动量合成的沿分子对称轴方向的总轨道角动量 L_z 是守恒的,$L_z=\Lambda\hbar$,分子沿对称轴方向上总轨道角动量量子数

$$\Lambda = \left| \sum_i m_i \right| \tag{3.3.3}$$

是好量子数。因此，分子的电子态是按 $\Lambda = 0,1,2,3,\cdots$ 分为 Σ、Π、Δ、Φ、$\cdots$ 分子态，分别具有确定的能量。式中 m_i 可取正负两个值，由于大家均是在对称轴方向上，Λ 为 m_i 的代数和的绝对值，而不是矢量和。如两个 σ 电子，$\lambda_1 = \lambda_2 = 0$，所以 $\Lambda = 0$；两个 π 电子，$\lambda_1 = \lambda_2 = 1$，则 $\Lambda = 0(+1-1)$ 或 $2(+1+1,-1-1)$，为 Σ 或 Δ 态。由于 Λ 是在对称轴 z 方向，Λ 在 z 方向分量只能为 Λ 和 $-\Lambda$，因此，$m=0$ 的 Σ 态是非简并的单重态，$\Lambda \neq 0$ 的其他态都是二重简并态。

在分子中电子态还与电子波函数的对称性即宇称有关，将在 §3.5 中详细讨论。这里先给出两种对称操作[6]，它们都是在固定于分子的坐标系 xyz 中进行，如图 3.3.1 所示。第一种对称操作相对分子的对称中心 O 作空间反演变化，从 e 点反演到 e' 点，即 $x \to -x$，$y \to -y$，$z \to -z$，称 i 变换。i 变换后波函数对称的态为 g(偶)，反对称的为 u(奇)，写在轨道符号右下方，如 σ_g，σ_u，π_g，π_u，或用分子电子态表示 Σ_g，Σ_u，Π_g，Π_u，$\cdots$。显然只有同核或同电荷(即同位素)双原子分子才存在这种空间反演对称性，异核双原子分子不存在对称中心，因而它们的电子轨道没有这种对称性，即没有 u、g 之分。

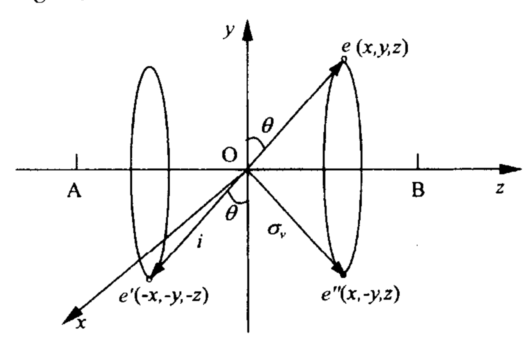


图 3.3.1　分子的 i 变换和 σ_v 变换

第二种对称操作为 σ_v 操作，表示相对于过核 A 和 B 的对称轴 z 的平面作镜面反映，如相对 xz 平面反映，从 e 点反映到 e'' 点，即 $x \to x$，$y \to -y$，$z \to z$。σ_v 变换后波函数对称不变的为 +，变号的为 −，写作分子态的右上标。量子力学可以证明，Σ 电子态的(+)、(−)态能量不同，需要加以标记区分；$\lambda \neq 0$ 的 Π、Δ 态的(+)、(−)态能量相同，是二重简并态，不再区分。因此有 Σ_g^+，Σ_g^-，Σ_u^+，Σ_u^-，Π_g，Π_u，Δ_g，Δ_u 等态。当然如果考虑电子态与转动态的相互作用，这种简并解除，$\Lambda \neq 0$ 的电子态分裂为二个能级，一个为(+)态，另一个为(−)态。同样，异核双原子分子也不存在这种对称性。

现在来讨论分子轨道 MO(molecular orbital)。分子轨道是电子在分子中的位置的描述,在量子化学中这种描述是用定态波函数来体现的,因此,所谓分子轨道是指分子中处于能量定态的单电子波函数。在这里分子轨道不包括自旋波函数,如包括则称为分子自旋轨道 MSO。双原子分子的单个电子的轨道角动量在分子对称轴方向上的分量是守恒的,大小为 $\lambda\hbar$,一定的 λ 对应一定的电子能量定态。因此我们也常用量子数 λ 来标记分子的单电子轨道,把 $\lambda=0,1,2,3,\cdots$ 分别记为 σ, $\pi,\delta,\varphi,\cdots$ 轨道。但仅有这一个量子数还不能完全给出分子的能量状态,它们常与组成分子的原子轨道相联系,特别是那些原子内壳层电子轨道。在分子中组成分子的原子的量子数 n 和 l 已不是好量子数,但在两种极端情况下,即联合原子近似和分离原子近似下,可用 n 和 l 近似描述。

在联合原子近似情况下,设想二原子靠得很近,核间距 $R\to0$,近似成为联合原子。如 H_2^+ 成为 He^+,H_2 成为 He。这种情况对中心力场的偏离不大,主量子数 n 和轨道量子数 l 仍近似有原来的意义,可用 n 和 l 近似描述。单电子的分子轨道用联合成的原子量子数 n、l 和分子的 λ 量子数标记,n、l 写在 λ 前面,记为 $nl\lambda$。例如,$n=1$ 的分子只有 $l=0,\lambda=0$ 的 $1s\sigma$ 轨道,$n=2$ 的分子有 $2s\sigma$ 和 $2p\sigma$、$2p\pi$ 轨道,$n=3$ 的分子有 6 个轨道:$3s\sigma$、$3p\sigma$、$3p\pi$、$3d\sigma$、$3d\pi$、$3d\delta$。注意,由于在 $\lambda\neq0$ 时分子轨道的 $m_l=\pm\lambda$ 态有同样能量,所以 π、δ、$\cdots$ 轨道二重简并。因此,分子中电子的运动状态用一组新的量子数(n,l,λ,m)表示。

在分离原子近似情况下,设想二原子远离,核间距 $R\to\infty$,近似成为两个原子。如 CO 成为 C 和 O,N_2 成为两个 N 原子。这时虽然分子不存在中心力场,不能用 n 和 l 描述,但两原子本身存在中心力场。因此,单电子的分子轨道可以近似用两分离原子具有的量子数 n 和 l 与分子的 λ 量子数标记,习惯上把 n,l 写在 λ 后面,表示分子轨道的来历,记为 λnl。例如,有 $\sigma1s_A$、$\sigma1s_B$、$\sigma2s_A$、$\sigma2s_B$、$\sigma2p_A$、$\sigma2p_B$、$\pi2p_A$、$\pi2p_B$ 等轨道。如果是同核分子即 $A=B$,轨道波函数有中心反演对称性 g 和 u 之分,则不必再标 A 和 B 了,如 σ_g1s、σ_u1s、σ_g2s、σ_u2s、σ_g2p、σ_u2p 等。联合原子也有这种中心反演对称性,像原子一样,l 为偶数(s,d,⋯)的轨道为 g,l 为奇数(p,f,⋯)的轨道为 u,因此不用再标示。另外,对于 σ_v 变换,分子的电子态 Σ 有对称性正和负之分,Σ^+ 和 Σ^- 的能量不同,但分子轨道在 σ_v 变换后是对称的,即只有 σ^+,没有 σ^-,故标记时略去 +,只记 σ 轨道。

对于多电子双原子分子,根据独立电子近似,电子逐个填入上述轨道。电子填充次序类似原子情况,要考虑轨道的能量由低到高填入,还要遵守泡利原理。表 3.3.1 为联合原子近似下的分子轨道的电子填充次序,轨道能量从左到右增加。考虑到 m_s 有两个值,σ 轨道只能最多有两个电子,π、δ、$\cdots$ 轨道各有最多 4 个电子($m_l=\pm\lambda$,然后自旋不同,共 4 种)。表中电子填充次序未标出 g 和 u,同核双原子

分子有 g 和 u 之分,联合原子近似下可以不标出,如标出则为

表 3.3.1　联合原子近似下分子轨道的电子填充

n	1	2			3					
l	0	0	1		0	1		2		
λ	0	0	0	1	0	0	1	0	1	2
m_l	0	0	0	+1 −1	0	0	+1 −1	0	+1 −1	+2 −2
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓	↑↓↑↓	↑↓↑↓
分子轨道	1sσ	2sσ	2pσ	2pπ	3sσ	3pσ	3pπ	3dσ	3dπ	3dδ

$$1s\sigma_g, 2s\sigma_g, 2p\sigma_u, 2p\pi_u, 3s\sigma_g, 3p\sigma_u, 3p\pi_u, 3d\sigma_g, 3d\pi_g, 3d\delta_g, \cdots$$

对于分离原子近似下的分子轨道,$A \neq B$ 异核和 $A = B$ 同核情况下的分子轨道的电子填充次序

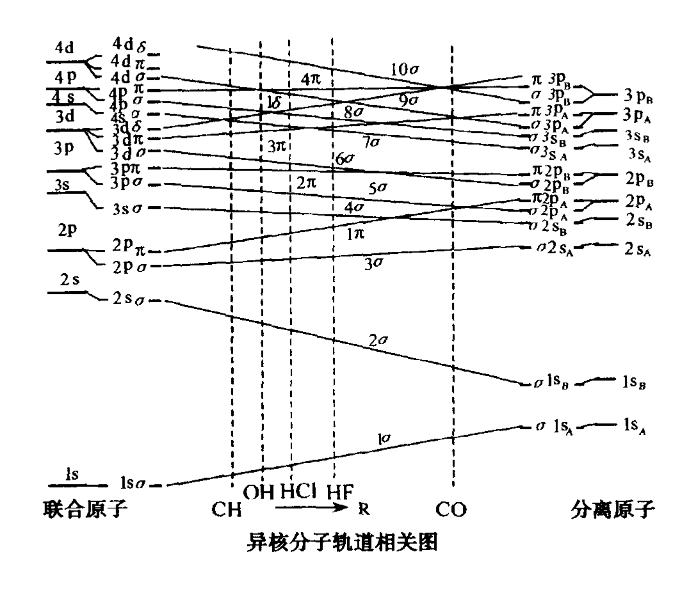
异核为:$\sigma 1s_A, \sigma 1s_B, \sigma 2s_A, \sigma 2s_B, \sigma 2p_A, \pi 2p_A, \sigma 2p_B, \pi 2p_B, \cdots$

同核为:$\sigma_g 1s, \sigma_u 1s, \sigma_g 2s, \sigma_u 2s, \sigma_g 2p, \pi_u 2p, \pi_g 2p, \sigma_u 2p, \cdots$

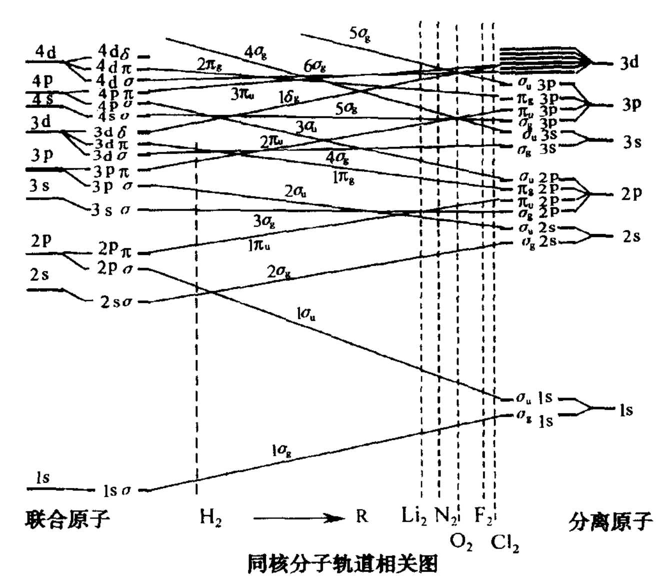
由于后面讨论的分子轨道成键作用,这个填充次序与前面写的次序不全相同。另外对于分离原子近似轨道,像联合原子近似一样,每个 σ 轨道中最多只能有两个电子,每个 $\pi, \delta, \cdots$ 轨道中最多可有 4 个电子。

当然分子实际情况既不是核间距 $R \to 0$ 的联合原子型,也不是 $R \to \infty$ 的分离原子型,而是介于这两种极端近似之间,不同分子的 R 不同。常把联合原子的分子轨道与分离原子的分子轨道关联起来,就可大致把分子轨道随分子的核间距由小到大的过渡情况表示出来。图 3.3.2 中上图和下图即为异核和同核分子的轨道相关图,图中已把各轨道按能量次序排列起来。两种极端轨道之间的连线要遵守以下规则:(1)由下往上 σ 与 σ,π 与 π 相连,这是因为 λ 总是守恒不变;(2)由于此,相同类型轨道连线也不能相交;(3)对同核分子,对称性相同的轨道才能相连,因此,分离原子近似的 $\sigma_g 1s$、$\sigma_u 1s$、$\pi_u 2p$ 轨道只能与联合原子近似的 $1s\sigma$、$2p\sigma$、$2p\pi$ 相连。还有一点要指出,异核分子的分离原子的两组能级不再重合,相互距离与核电荷 Z_A、Z_B 有关,因而相关图的形式不是唯一的,图是两组原子能级比较接近的相关图。

各种双原子分子有不同的核间距 R,它们在上述轨道相关图中相应于某一条竖直的虚线,从这些虚线与各个轨道连线的交点可以得到此种分子各个电子轨道的能量次序和电子组态,再考虑到下面要讨论的各轨道的成键与反键特征,便可以



异核分子轨道相关图



同核分子轨道相关图

图 3.3.2 异核和同核双原子分子的轨道相关图

对分子的性质作定性的推测。

二、LCAO 分子轨道方法和共价键

以上的讨论仍然过于简单化，为了给出分子轨道的定量描述，现在普遍应用的

是易于从头计算的分子轨道理论,它在上面给出的独立电子轨道近似下,把价键理论中双电子键以及杂化等许多概念和成果应用进来,特别对描述轨道能级结构和跃迁,阐明分子光谱和激发态性质更有用。分子轨道理论认为,当分子的核间距接近到成键距离时,分子的每一个电子都是在所有其他电子和核形成的平均库仑势场中独立运动,它的运动状态不能再用每个原子的原子轨道 $\phi_j(r_j)$来表征,而是用一个确定的单电子波函数 $\psi_i(r_i)$来描述,$\psi_i(r_i)$满足单电子薛定谔方程(3.3.2),每个分子轨道 $\psi_i(r_i)$有一个与之对应的能量 ε_i。

一般来说,直接求解单电子薛定谔方程很难,可以用状态叠加原理,近似地用原子的某些单电子轨道 $\phi_j(r_j)$的线性组合轨道来描述单电子分子轨道

$$\psi_i(r_i) = \sum_j C_{ji}\phi_j(r_j) \tag{3.3.4}$$

系数 C_{ji}代表在分子轨道$\psi_i(r_i)$中第 j 个原子轨道$\phi_j(r_j)$的权重。以上就是原子轨道线性组合近似下的分子轨道方法 LCAO-MO(linear combination of atomic orbitals-molecular orbital),当然,这儿已经作了简化,忽略了电子排斥和核排斥势。

参加组合的原子单电子波函数称为基函数,基函数的集合称为基组。可以适当选择基函数参加组合,其中可以是各原子所有占据的价壳层原子轨道组合,也可加上某些未占据原子轨道,或者是其他基函数形式。在实际的从头计算方法中,常采用两种类型的函数来构造基函数,一种是 Slater 型函数,另外一种是 Gauss 型函数。

对一些简单体系,为简化起见,不用很多的基函数组合,而仅仅采用两个等价轨道或能量相近的轨道成对组合,也能得到近似结果。若两个原子 A,B 分别提供一个原子轨道 ϕ_A,ϕ_B 参与线性组合,那么两种原子轨道可以有两种线性叠加的分子轨道,利用量子力学变分法可以计算分子的这两种轨道波函数和能量,它们近似地表示为

$$\psi_+ = N_+(\phi_A + k\phi_B) \quad 和 \quad \psi_- = N_-(k\phi_A - \phi_B)$$

$$E_+ = E_A - h \quad 和 \quad E_- = E_B + h \tag{3.3.5}$$

其中 N_+和 N_-为归一化常数。ψ_+是相加波函数,表示的是使体系能量降低的成键分子轨道,与这个轨道相对应地能量是 E_+。ψ_-是相减波函数,表示的是使体系能量升高的反键分子轨道,与这个轨道相对应地能量是 E_-。当两原子相距很远即 $R\to\infty$时,$h=0$,于是 $E_+=E_A$,$E_-=E_B$,表明原子 A 与 B 不成键;一般情况下,$h>0$,成键分子轨道能量 E_+降低,反键分子轨道能量 E_-升高,如图 3.3.3 所示[14]。

举个最简单的分子例子,氢分子离子 H_2^+ 有一个电子,它的基态分子轨道是由

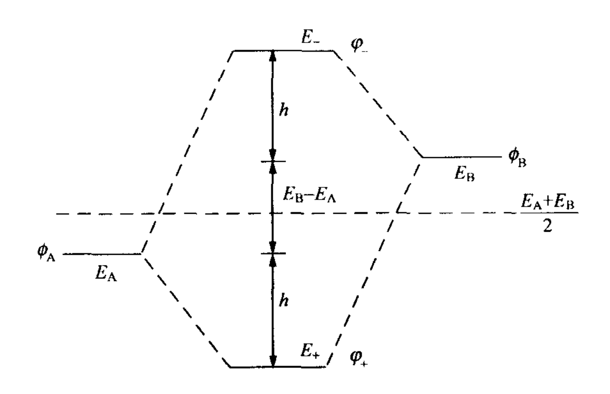


图 3.3.3 成键和反键分子轨道能级图

两个等价氢原子的 1s 轨道组合而成的,因而 $E_A = E_B, k = 1, N_+ = N_-$。它们的能级图与图 3.3.3 相似,只是两原子的能量相等,成键分子轨道能量 E_+ 降低得与反键分子轨道能量 E_- 升高得相同。两个分子轨道的波函数和电子云的分布如图 3.3.4所示[23],其中(a)图是成键分子轨道,(b)图是反键分子轨道,A 和 B 点标于 A 和 B 两质子。各个图的上方表示波函数的叠加情况,虚线是叠加前的,实线是叠加后的波函数。曲线下方是波函数的平方的空间分布点密度平面图,将图平面绕两质子连线旋转 180°即成为电子云的分布。从图(a)中可以看出,成键分子轨道中在两核之间的波函数重叠较多,没有波函数为零的节面,电子概率密度 $|\psi_+|^2$ 除在两核周围分布较大外,在两核之间也有较大分布,即负电荷较多。从图(b)中可以看出,反键分子轨道中在两核之间的波函数没有重叠,反而相互抵消,存在波函数为零的节面,电子概率密度 $|\psi_-|^2$ 在两核之间分布反而减小,即负电荷较少。由此可见,成键分子轨道中负电荷较多地集中在两质子之间,起到抵消两个质子之间一部分斥力,使系统总的势能降低,势能曲线出现极小值,如图3.1.1曲线(1),形成共价键,从而使两质子靠近而形成稳定的束缚态分子 H_2^+。反键分子轨道正好相反,由于两质子之间的负电荷减少而使斥力增大,势能曲线没有极小值,如图 3.1.1 曲线(3),不可能形成稳定的分子。从这儿可以很清楚地看到共价键是怎么通过状态叠加原理形成的,当然要能形成共价键,叠加成的轨道内要有一个电子占据,没有不行,有两个电子占满成孤对电子也不行。

图 3.3.5 给出某些两个同核原子轨道组合成的分子轨道波函数的示意图[16]。图中原子轨道画的是其角度分布图,分子轨道画的是其等值面图,两原子核之间连线是对称轴 z 轴,在这儿也就是键轴,正负号表示各轨道在不同区间的波函数值正负。分子轨道给出成键或反键,成键轨道能量降低,反键轨道能量升高。分子轨道 $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ 是对同核双原子分子标注的,非同核双原子分子没有 g,u 对称性。

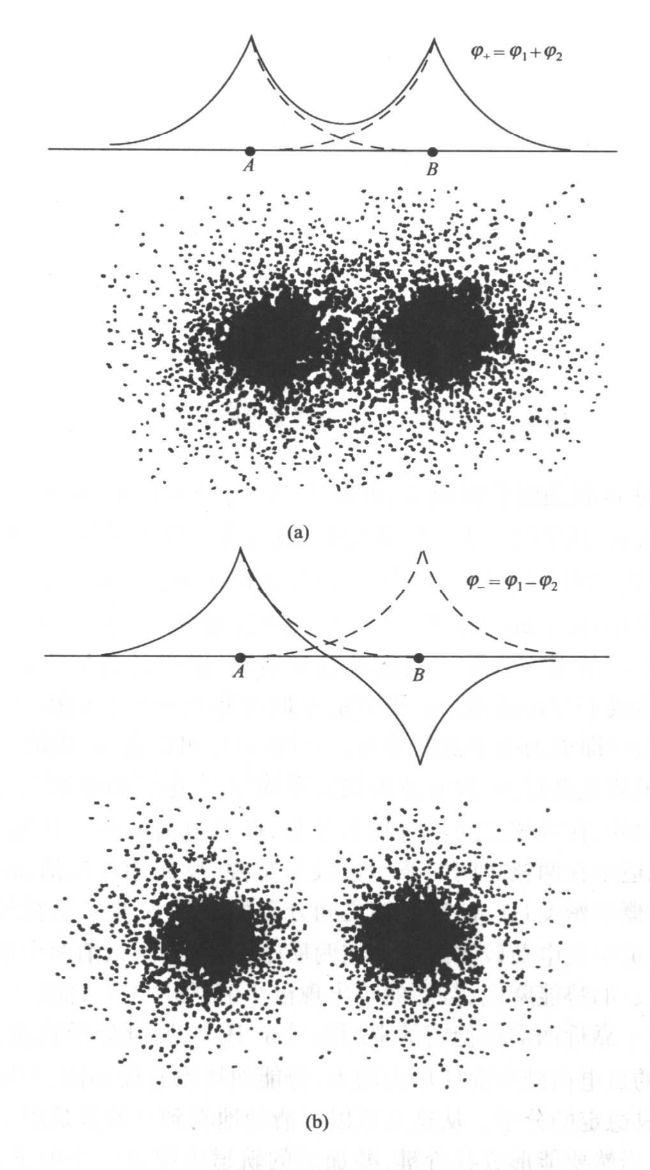


图 3.3.4　H_2^+ 的成键和反键分子轨道的波函数和电子云的分布图

当然,各原子轨道要能够组合成分子的成键轨道,要求它们在各自原子中的能量相接近,它们的波函数重叠大,而且它们对分子轴有相同的对称性[15,16]。能量相差很大的轨道,如重原子和轻原子的 1s 轨道,组合成的轨道实际上就是原来的轨道。只有能量相近的轨道才能组合形成有效的分子轨道,能量越相近,组合轨道的

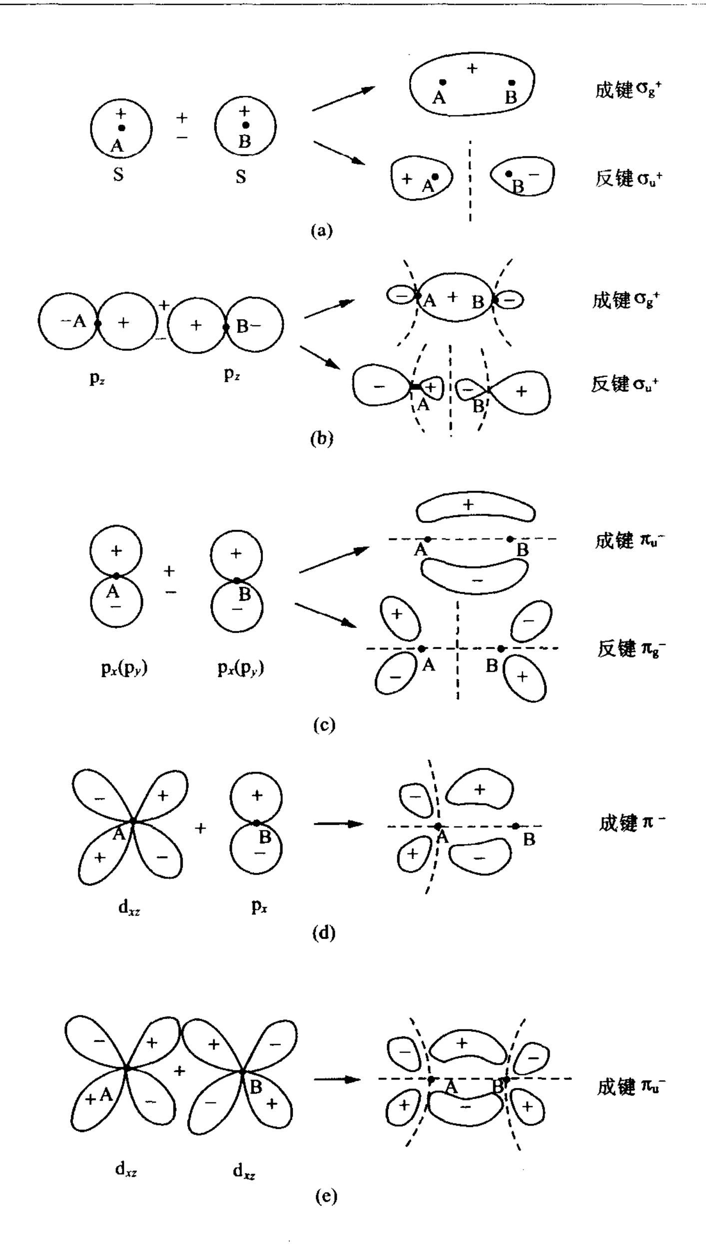


图 3.3.5 两个同核原子轨道组合成分子轨道的示意图

能量移动 h 越大,成键效应越显著。此外,h 与两轨道的重叠积分有关,它们的波函数重叠越大,h 越大,成键轨道能量下降就越多,成键效应越显著。如图 2.2.6 所示,s 轨道是球对称的,对过球心的任一轴作旋转和过 z 轴平面的反映操作均不

变，p_z 轨道对过 z 轴的旋转和过 z 轴平面的反映也是对称的，因此，s 轨道与 s、p_z 轨道以及 p_z 轨道与 p_z 轨道在对过 z 轴的旋转和过 z 轴平面的反映有相同的对称性，s 轨道能与 s 或 p_z 轨道组合成成键分子轨道，p_z 轨道与 p_z 轨道也能组合成成键分子轨道。而 p_x 和 p_y 轨道则对过 z 轴的旋转不对称，对过 z 轴平面的反映一般不对称，s 或 p_z 轨道就不能与 p_x 或 p_y 轨道组合成成键分子轨道。图 2.2.6 显示 p_z，p_x，p_y 和 d_{z^2} 原子轨道具有方向性，在核间距固定情况下要求波函数有最大重叠也就是要求两原子轨道成键必须在某些特定方向上，即倾向于发生在成键轨道角度分布有最大值的方向上，这是共价键方向性的原因。为使共价键强，希望能量降低多，也就是要波函数重叠多，原子有较突出的波函数，它的分布不均匀，较长较细。例如，p_z 轨道在 z 方向有最大值，s 轨道只能在 z 方向与 p_z 有最大重叠。这三条原则在下面讨论分子轨道的形成例子中是很重要的。由它们还可以得到 s 轨道还能与 d_{z^2} 轨道成键，p_x 轨道只能与 p_x 或 d_{xz} 轨道成键，p_y 轨道只能与 p_y 或 d_{yz} 轨道成键，$d_{x^2-y^2}$ 轨道只能与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道成键。

由图 3.3.5(a)和(b)可见，σ 轨道是以键轴为圆柱型对称的，波函数叠加时增强或抵消的部位在键轴的中点附近，图中虚线表示波函数为零的节面。增强时电子云在核间区域密集，此外，正电荷的重心与负电荷的重心均在键轴 z 上，由 σ 轨道这样形成的共价键叫 σ 键，结合力较强。能形成 σ 轨道的原子轨道对有 s—s、s—p_z、s—d_{z^2}、p_z—p_z、p_z—d_{z^2}、d_{z^2}—d_{z^2} 等，由 § 2.2. 三段可知，它们都是磁量子数 $m=0$ 的原子轨道。在本节第一段指出，分子轨道可以按角动量 z 分量的磁量子数 $\lambda=|m|=0,1$ 和 2 来分类为 σ,π 和 δ 分子轨道。因此，所谓 σ 轨道就是 $\lambda=m=0$ 的分子轨道。π 轨道有一个包含键轴的节面，波函数叠加时增强或抵消的部位不在键轴的连线上，如图 3.3.5(c)、(d)和(f)类型的轨道。波函数叠加增强时电子云在核间区域密集，此外，正、负电荷的重心均不在键轴 z 上，由 π 轨道这样形成的共价键叫 π 键，结合力不如 σ 键强。能形成 π 轨道的原子轨道对有 p_x—p_x、p_x—d_{xz}、p_y—p_y、p_y—d_{yz}、d_{yz}—d_{yz}、d_{xz}—d_{xz} 等，同样可知，它们都是磁量子数 $m=\pm1$ 的原子轨道，π 轨道就是 $\lambda=|m|=1$ 的分子轨道。同样，δ 轨道有两个包含键轴的节面，能形成 δ 轨道的原子轨道对有 d_{xy}—d_{xy}、$d_{x^2-y^2}$—$d_{x^2-y^2}$ 等，δ 轨道就是 $\lambda=|m|=2$ 的分子轨道。

同核双原子分子的对称轴的中点为对称中心，从图上可看出，有些轨道如 σ 成键轨道和 π 反键轨道对这一中心反演（即 i 变换）是对称的，标为 σ_g,π_g；有些轨道如 σ 反键轨道和 π 成键轨道对这一中心反演是反对称的，标为 σ_u,π_u。但也有些轨道如(d)图 π 轨道不存在这种对称性，异核双原子分子不存在对称中心，也就不存在这种 g 和 u 对称性，通常在反键轨道右上方标 * 号，成键轨道不标，如 σ 和 σ^*，π 和 π^*。另外，从图上还可看出，同核双原子分子的 σ 轨道对通过键轴平面反映（即

σ_v 变换)是对称的 +，π 轨道对通过键轴平面反映是反对称的 -。再有，σ 轨道是非简并的，而分别由两个 p_x 轨道和两个 p_y 轨道形成的分子 π_{p_x} 和 π_{p_y} 轨道有相同能量，它们构成二重简并 π 轨道。

三、分子能级

下面进一步讨论分子轨道能级的形成。如上所述，氢分子离子的两个原子 1s 轨道 ϕ_{1sA} 和 ϕ_{1sB} 线性组合成的两个分子轨道 ψ_+ 和 ψ_- 的能量不同，氢分子离子基态的一个电子正常是处于能量较低的成键轨道 ψ_+ 上。氢分子有两个电子，基态分子轨道仍然由两个氢原子的 1s 轨道线性组合而成，这两个电子都可以在能量较低的成键轨道 ψ_+ 上存在，只是自旋方向相反。实际上 ψ_+ 和 ψ_- 就是前面给出的分子 $\lambda=0$ 的 σ_g 和 σ_u 轨道(异核用 σ 和 σ^* 表示成键和反键轨道)，但在分子轨道理论中不再用原子轨道符号 1s，仅用 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 来表示氢分子的这两个最低轨道。

He_2 分子的各个 He 原子有两个 1s 电子，因此第三、四个电子不能再填充 $1\sigma_g$ 成键轨道，而只能到 $1\sigma_u$ 反键轨道，因此，两个 He 原子没有化学键，He_2 分子是不稳定的。

量子力学可证明由 k 个原子轨道线性组合成的分子轨道应有 k 个，如 H_2 分子中两个原子轨道只能组合成两个分子轨道。这也容易理解，每个原子的 s 轨道最多容纳两个电子，两个原子的 s 轨道线性组合的分子轨道最多容纳 4 个电子，而一个分子的 σ 轨道最多也只能容纳两个电子，因而只能组合成两个分子 σ 轨道。

p 轨道有向量性质，沿任一轴向的 p 轨道可表示为 p_x、p_y 和 p_z 的线性组合，两个同核原子的 p 轨道可以线性组合成 $\Lambda=0$ 的 σ_g 和 σ_u 分子轨道(由两个 p_z 轨道组合成)和 $\Lambda=1$ 的 π_g 和 π_u 二重简并轨道(由两个 p_x 或 p_y 轨道组合成)，共 6 个，最多可占有 $2\times2+2\times4=12$ 个电子。每一对组合均生成一个成键和一个反键轨道，σ_g、π_u 为成键类，σ_u、π_g 为反键类，如图 3.3.5。

现在来看电子数更多的 N_2 分子的轨道能级图 3.3.6[17]，氮原子电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^3$。当两个 N 原子结合成 N_2 分子时，根据 LCAO 分子轨道方法，能量相等或相近的同类型原子轨道可结合成分子轨道。因此一个 N 原子的 1s、2s、$2p_x$、$2p_y$、$2p_z$ 轨道可分别与另一个 N 原子的同类型轨道结合而成十个分子轨道。14 个电子只占据其中七个，如图(a)，优先占据能量低的轨道。由 $2p_z$ 轨道组合成的 $\sigma_g(2p_z)$ 和 $\sigma_u(2p_z)$分裂较大是由于 σ 轨道之间波函数重叠比由 $2p_x$、$2p_y$ 轨道组合成的 π_u 和 π_g 轨道之间重叠大，因而 σ 轨道分裂大，成键作用更强。

这样的 N_2 分子轨道能级图仍然是过于理想化而与实验不符，实验给出最高占领轨道是 σ_g 而不是 π_u。当然可以通过调整轨道组合作用大小来改变 σ_g 和 π_u 的

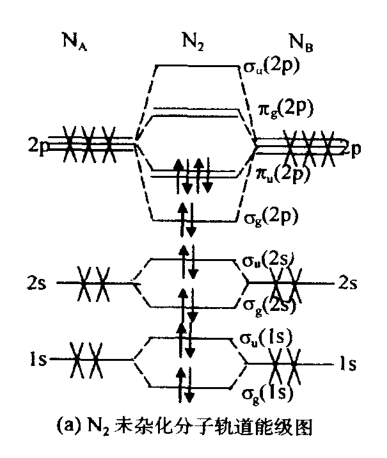
次序，但引入价键理论中的杂化概念常常是有用的，特别是对多原子分子，这时参与成键的轨道不再是纯粹的 s、p、d 原子轨道，而是将各个原子的能量相近的轨道线性组合成新轨道后再去参与成键。这样的新轨道就叫杂化轨道，混合过程就叫原子轨道的杂化。例如：一条 s 轨道和一条 p 轨道(p_z)杂化，就称 sp 杂化；一条 s 轨道与两条 p 轨道(p_x 和 p_y)杂化称为 sp^2 杂化，一条 s 轨道与 p_x，p_y，p_z 三条 p 轨道参与就称 sp^3 杂化。当然这种杂化要能产生，要求 s 和 p 轨道之间能量差不大。在这里之所以能产生杂化，是由于共价键的形成改变了原子轨道的能量，从而使 s 和 p 轨道的杂化成为可能[10,14]。同样还有 d-s-p 杂化等。

N_2 分子中无杂化时的 2s 以及 $2p_z$ 轨道的线性组合为：$\sigma_g(2s) = N_1(\varphi_{2s_A} + \varphi_{2s_B})$，$\sigma_u(2s) = N_2(\varphi_{2s_A} - \varphi_{2s_B})$，$\sigma_g(2p) = N_3(\varphi_{2p_{zA}} + \varphi_{2p_{zB}})$，$\sigma_u(2p) = N_4(\varphi_{2p_{zA}} - \varphi_{2p_{zB}})$。有杂化时，如 sp 杂化，先将每个原子的 $2s_A$ 和 $2p_{zA}$，$2s_B$ 和 $2p_{zB}$ 轨道杂化：$\varphi_{hy_1} = N_5(\varphi_{2s} + \lambda\varphi_{2p_z})$，$\varphi_{hy_2} = N_6(\lambda\varphi_{2s} - \varphi_{2p_z})$，杂化轨道的能量介于形成它的原子轨道的能量之间。然后将它们形成的杂化轨道线性组合成分子轨道：$2\sigma_g = N_7(\varphi_{hy_{2A}} + \varphi_{hy_{2B}})$，$3\sigma_u = N_8(\varphi_{hy_{2A}} - \varphi_{hy_{2B}})$；$3\sigma_g = N_9(\varphi_{hy_{1A}} + \varphi_{hy_{1B}})$，$2\sigma_u = N_{10}(\varphi_{hy_{1A}} - \varphi_{hy_{1B}})$。$\varphi_{hy_{2A}}$ 与 $\varphi_{hy_{2B}}$ 的相互作用大，因此它们组合成的 $2\sigma_g$ 与 $3\sigma_u$ 间隔比 $3\sigma_g$ 与 $2\sigma_u$ 间隔大，使 $2\sigma_g$ 低于 $3\sigma_g$，如图 3.3.6(b)所示。

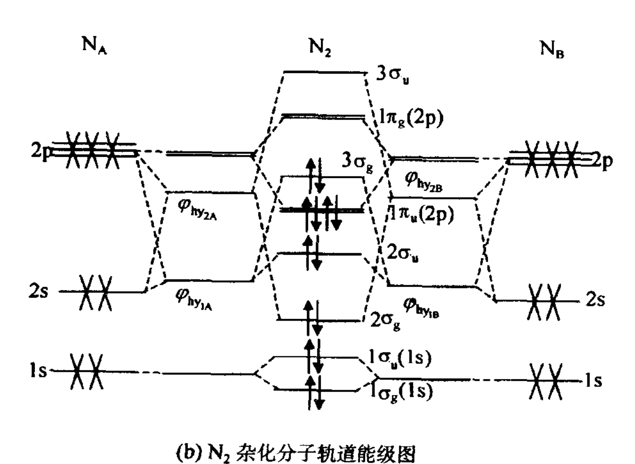
同类型的任意两个分子轨道之间还有相互作用，如 $2\sigma_g$ 与 $3\sigma_g$，$2\sigma_u$ 与 $3\sigma_u$。这种作用使两轨道的能量向相反方向移动，即能量差变大。分子轨道之间的作用结果使 $3\sigma_g$ 上升很多，$2\sigma_u$ 下降，从而使 $3\sigma_g$ 超过 $2\sigma_u$。N_2 分子中的各个 N 原子的另外两个 p 轨道 $2p_x$ 和 $2p_y$ 相互无杂化的线性组合成 $1\pi_u$ 成键和 $1\pi_g$ 反键分子轨道，使弱成键轨道 $3\sigma_g$ 成为最高被占据轨道。N_2 分子的正确分子轨道能级如图 3.3.6(b)所示。

注意，在最后的 N_2 分子轨道能级图中，用了符号 $1\sigma_g$、$1\sigma_u$、$2\sigma_g$、$2\sigma_u$、$1\pi_u$、$3\sigma_g$、$1\pi_g$、$3\sigma_u$ 等，这儿没有用分离原子轨道符号，因为现在的分子轨道已经是原子轨道杂化后的线性组合轨道，除了内壳层芯轨道 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 之外，不再与特定的原子轨道相一致。σ、π 前的数字只是标识同类型轨道的能量增加次序，如 $2\sigma_g$ 能量比 $1\sigma_g$ 高。目前这种符号已普遍用于同核双原子分子。N_2 分子的能级序列是同核双原子分子的能级序列的最可能的一种，另一种最可能的次序是 $1\pi_u$ 和 $3\sigma_g$ 次序颠倒，这与两核距离 R 有关，见图 3.3.2。

下面再讨论异核双原子分子 CO 的轨道能级如何形成。将两个原子各轨道能级按它们能量大小排列，通常 Z 大的原子的能级由于核的库仑作用大而比与之结合的另一个原子的对应轨道低，如 O 的 2s 比 C 的 2s 低。CO 的杂化情况与 N_2 有很大不同，C 和 O 原子的 sp 杂化轨道能量差别很大，使 C 原子能量较低的 2s 和



(a) N_2 未杂化分子轨道能级图



(b) N_2 杂化分子轨道能级图

图 3.3.6　氮分子的能级图

$2p_z$ 杂化轨道 $\varphi_{hy_{1c}}$ 与 O 原子能量较高的 2s 和 $2p_z$ 杂化轨道 $\varphi_{hy_{2o}}$ 相匹配，组合成分子成键轨道 4σ 和反键轨道 6σ。另外两个杂化轨道形成非成键轨道 3σ 和 5σ，为两对孤立电子占据，也称弧对电子轨道。两个原子的 $2p_x$、$2p_y$ 轨道组合成分子成键轨道 1π 和反键轨道 2π，如图 3.3.7 所示[17]。注意由于不存在 g、u 对称性，用的符号与同核双原子有差别，不分 g、u，统一地按 σ、π、δ 从 1 顺序增加往上排列。

在量子化学中常用 HOMO 表示最高占据的分子轨道（highest occuparied molecular orbit），LUMO 表示最低未占据分子轨道（lowest unoccupied molecular orbit）。例如，N_2 的 HOMO 是 $3\sigma_g$，LUMO 是 $1\pi_g$。这两个轨道又叫前线轨道。前线轨道理论认为分子在反应过程中首先起作用的是前线轨道，反应时，电子从一个分子的

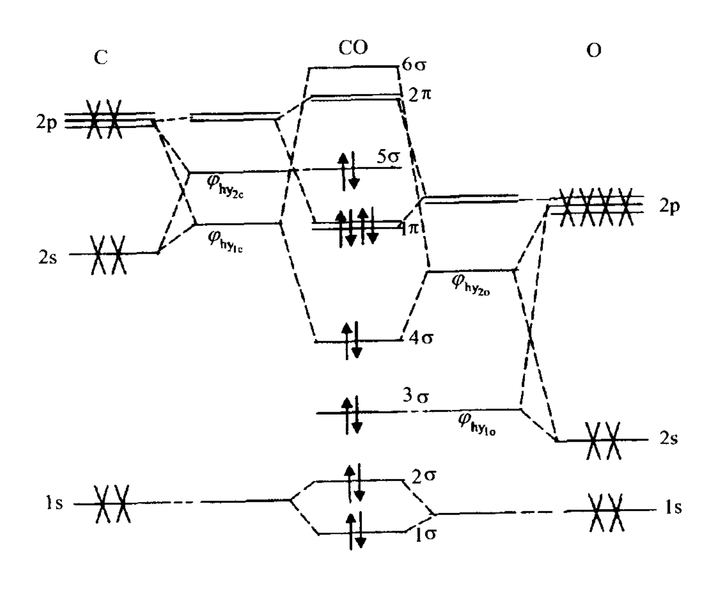


图 3.3.7 CO 分子的能级图

HOMO 流向另一个分子的 LUMO,导致旧键的断裂和新键的形成。要使反应能进行,HOMO 和 LOMO 之间必须满足前面给出的分子轨道成键条件:两轨道的能量相近、波函数最大重叠和对称性匹配。

还有一点要说明,对异核双原子分子,如 A 原子比 B 原子更易获得电子,即 A 的电负性比 B 的大,则它们形成的成键轨道以电负性较大的原子轨道为主要成分,反键轨道则以电负性较小的原子轨道为主要成分。全部电子填充的结果,使电荷分配不均,导致异核分子产生极性,具有非零偶极矩。

四、电子组态和分子谱项[6,1]

分子的电子组态类似原子的电子组态,用分子的各电子轨道按能量由低到高的排列次序表示。为此通常可利用同核或异核双原子分子轨道相关图上的能量高低次序,只是分子轨道符号去掉其中的原子轨道符号部分,按上面规则在前面加上数字编号。当然每个分子还要根据实际情况作必要修正。

当形成分子基态时,原来处在分立的各原子轨道上的电子像原子物理中情况一样,将按如下一些原则移入分子轨道[15,16]:

(1)泡利原理,即每一条分子轨道上至多只能容纳两个电子,它们的自旋必须相反。当然对于二重简并轨道 π,δ 等至多可以容纳 4 个电子,这些电子构成一个壳层。

(2)最低能量原理,即在不违背泡利原理的前提下,电子将尽先占据能量最低

的分子轨道。

(3)洪德定则,即在简并轨道上,电子将首先分占不同轨道,并且自旋方向相同。这个规则是近似的。

注意,对于分子激发态,只有泡利原理不能违反,电子可以占据较高能量分子轨道而使较低能量分子轨道空着。

下面给出一些例子。

现在来讨论如何得到分子谱项。在原子情况,首先得到原子轨道及其填充次序,然后据此给出原子的电子组态,并由角动量耦合模型推出原子谱项。分子情况也类似,首先由分子轨道理论得到分子轨道,然后电子填充这些轨道而形成分子的电子组态,最后由角动量矢量耦合模型将各个电子的角动量耦合成分子的总角动量,从而得到分子谱项。分子轨道和电子组态前面已讨论,下面讨论如何由角动量耦合得到分子谱项。

在这儿除了轨道角动量之外,还必须考虑自旋角动量。在多电子分子情况下,由于电子的轨道运动和自旋运动之间的相互作用在基态或低激发态时一般比较小,人们近似地把轨道运动和自旋运动分离开来,考虑自旋在内的总电子波函数量电子轨道运动波函数与自旋运动波函数的乘积,自旋与轨道相互作用作为微扰。要求出总角动量首先要求出总轨道角动量和总自旋角动量,总轨道角动量前面已讨论,现在讨论总自旋角动量。分子中电子自旋一般情况下不受电场影响,根据独立电子近似,总自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 是分子中各电子自旋角动量 $\boldsymbol{s}_i$ 按矢量相加方法合成的结果

$$\boldsymbol{S} = \sum \boldsymbol{s}_i \tag{3.3.6}$$

由于电子自旋角动量 $\boldsymbol{S}$ 在电子轨道运动产生的磁场作用下,在分子对称轴方向产生分量大小 S_z,记为 Σ,有 $2S+1$ 个,即自旋多重性是 $2S+1$。

$$\Sigma = S_z = \pm S, \pm(S-1), \cdots \tag{3.3.7}$$

轨道角动量在 z 方向分量Σ 与自旋角动量在z 方向分量Λ 不同,可取正值和负值,注意,这儿为简单计,S、Σ 和 Λ 同时也用来表示它们的量子数。

现在举几个例子。H_2 分子基态有两个电子,因而 S 可以是$\frac{1}{2}-\frac{1}{2}=0$ 和$\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$,可以有的多重态数 $2S+1=1$ 和 3。同样,Na_2 分子基态最外层轨道也有两个电子,S 可以是 0 或 1。C 原子最外层有两个 p 电子,C_2 分子的 4 个电子可以形成 $S=0,1,2$ 和 3 的多重数为 1,3,5 和 7 的多重态。N_2 分子有 6 个 2p 电子,可以形成 $S=0,1,2,3$ 和 4 的多重数为 1,3,5,7 和 9 的多重态。

在不考虑电子运动与分子的核运动耦合的情况下，由于自旋－轨道耦合作用，分子轴方向电子总角动量

$$\boldsymbol{\Omega} = |\boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{\Sigma}| \tag{3.3.8}$$

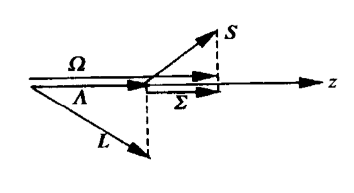


图 3.3.8　分子的电子运动角动量相加

相加如图 3.3.8 所示。由于 Σ 可有 $2S+1$ 个取值，所以 Ω 可取值 $\Lambda \pm S$、$\Lambda \pm (S-1)$、…，共 $2S+1$ 个多重态。注意这儿总角动量取绝对值也是类似于轨道角动量情况，在电场中沿对称轴正反方向上的两个态能量相同，是二重简并态，但在写分子的电子态时不用绝对值，± 号均取，因为在磁场下能量会退简并。

由此可见，分子的电子态用分子轴方向电子轨道角动量量子数 Λ、电子总自旋角动量量子数 S 和分子轴方向电子总角动量量子数 Ω 描述，像原子一样，常用谱项来表示分子的电子态，表示方法如下

$$^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma} \tag{3.3.9}$$

例如，$\Lambda = 1$，$S = 3/2$ 的分子谱项是 $^4\Pi$，这是四重态，电子态为 $^4\Pi_{5/2}$、$^4\Pi_{3/2}$、$^4\Pi_{1/2}$ 和 $^4\Pi_{-1/2}$。下面首先讨论最简单的 H_2^+ 和 H_2 分子基态的谱项。

由前面的讨论知道，氢分子离子 H_2^+ 基态的一个电子处于能量较低的成键轨道 $1\sigma_g$ 上。它的电子组态为 $1\sigma_g$，这个 σ 电子的 $\Lambda = 0$，$S = 1/2$，谱项为 $^2\Sigma_g$。由图 3.3.5(a)可以看出，σ 分子轨道波函数是以分子对称轴 z 为键轴成圆柱形对称的，它对 σ_v 变换也是对称的，为＋，因此，H_2^+ 基态的谱项为 $^2\Sigma_g^+$。

氢分子 H_2 有两个电子，$S = 0$ 第二个电子也进入能量较低的成键轨道 $1\sigma_g$，由泡利原理它们的自旋方向相反，这是氢分子的基态。氢分子的基态电子组态为 $(1\sigma_g)^2$，两个电子均在宇称为 g 的 σ 轨道上，σ_v 变换也是对称的，H_2 分子基态的谱项为 $^1\Sigma_g^+$。

实际上两个原子的各个 σ 电子的角动量能够耦合成 $\Lambda = 0$ 和 $S = 0, 1$，因此，它们可以构成两电子自旋方向相反的单重态 $^1\Sigma_0$ 和自旋方向相同的三重态 $^3\Sigma_{1,0}$ 分子态。只不过对于由两个等效电子组成的分子态，由于泡利原理的限制只能存在单重态 $^1\Sigma_0$，而对于由两个非等效电子组成的分子态，单重态和三重态都能存在。那么为什么氢分子中自旋反平行的单态能量比自旋平行的三态能量低呢？下面我们来说明。由于氢分子中二电子是全同费米子，总波函数在电子交换时应是反对称。因此，类似氦原子，在氢分子能量中还存在一项交换能，自旋反对称、坐标对称的单重态(E_S)和自旋对称、坐标反对称的三重态(E_A)的能量不同，用微扰方法可以得到

$$E_S = E_n + E_{n'} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{C + A}{1 + |S|^2}$$

$$E_A = E_n + E_{n'} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{C - A}{1 - |S|^2} \tag{3.3.10}$$

其中，E_n、$E_n{'}$是氢原子能量 $e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ 是二原子核排斥能，最后一项是二电子排斥能，C 是库仑积分，A 是交换积分，是由于波函数必须是对称的或反对称的要求而得到的，$A<0$, $C>0$,

$$S = \int \varphi^*(r_{a1})\varphi(r_{b1})\mathrm{d}\tau_1$$

是重叠积分，描述两个电子在两个原子中的波函数的重叠程度，重叠多，S 大，φ 是二原子的波函数。算出积分后可以得到如图 3.3.9 左边所示的氢分子的两个最低的单重态($^1\Sigma$)和三重态($^3\Sigma$)能量 E 的一级微扰近似值[1]。纵坐标为 $E-2E_1 = E + e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0$，也即以二氢原子基态能量之和为 0，此曲线反映势能函数。

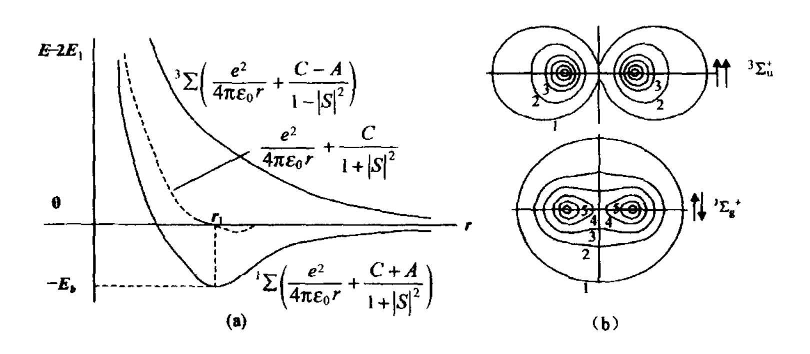


图 3.3.9 氢分子最低两个态的势能函数(a)
和电子概率密度分布(b)

由图可见，对于$^3\Sigma$ 态，由于 $e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ 和$(C-A)/(1-|S|^2)$均为正，随 r 减小能量单调上升，总是大于 0，原子间相互作用为斥力，不能形成稳定分子。对$^1\Sigma$ 态，在一段区间能量小于 0，吸引力大于排斥力，能够形成稳定分子。图中也给出 $e^2/4\pi\varepsilon_0 r + C/(1+|S|^2)$曲线，可以看到它只有一个很浅的极小值，因此仅靠平均库仑力是不足以构成稳定氢分子，交换力起了重要作用。不过在氢分子中 $A<0$，而氦原子中 $A>0$，因而氢分子与氦原子相反，自旋单重态能级低。这一点是由于氢分子中是两个核而不是一个核对两个电子存在库仑吸引力造成的。由空间坐标交换对称和反对称波函数的表达式

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(r_{a1})\varphi(r_{b2}) + \varphi(r_{a2})\varphi(r_{b1})]$$

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi(r_{a1})\varphi(r_{b2})-\varphi(r_{a2})\varphi(r_{b1})] \tag{3.3.11}$$

可知，当两电子靠近时，即 $r_1 \approx r_2$ 时，反对称空间波函数 $\psi_A \approx 0$，存在概率较小，而对称空间波函数 ψ_s 大。图 3.3.9 右边即为理论计算的这两个态的电子概率密度分布，这是一个等高图，图中数字表示概率密度的相对值，1 最小，6 最大。因此，两个电子靠近即处在两个核之间，对应于自旋反对称、坐标对称的 $^1\Sigma$ 态（相应于 ψ_s），这时电子与核之间吸引力大，能量低，因此式（3.3.10）中 $A<0$，电子存在概率较大。而自旋对称、坐标反对称的 $^3\Sigma$ 态（相应于 ψ_A）对应于两电子远离，电子与核吸引力小，分子能量高。而在氦原子情况，只有一个核，两电子远离的坐标反对称三态的电子排斥力小，分子能量低，因此，三重态能级低。

现在来讨论比 H_2 更复杂的分子电子组态和谱项，要使用与原子物理同样的一个规则，就是占满同一电子轨道如 σ^2、π^4 和 δ^4 等的所有电子合成的总轨道角动量、总自旋角动量和总角动量均为 0，它们的电子态为 $^1\Sigma$，同核双原子分子为 $^1\Sigma_g$。因此，在求总角动量时不用考虑分子电子组态中满壳层的各个电子的贡献，仅将所有非满壳层内电子的角动量相加。另外，谱项的宇称由下列规则决定：$u\times u=g\times g=g$，$u\times g=u$。

表 3.3.2 给出某些非等效电子组态所能形成的分子谱项，表 3.3.3 给出某些等效电子组态所能形成的分子谱项[1]。后者由于泡利原理限制，形成的谱项要少。如两个等效 π 电子组态 π^2 只能形成 $^1\Sigma^+$，$^3\Sigma^-$，$^1\Delta$ 谱项，这是由于两个 π 电子的 n 和 l 相同，$\lambda=1$，若 m_l 均为 +1 或 −1，则 $\Lambda=2$，为 Δ 态，这时两个电子必为自旋反平行，即一个为 $m_s=1/2$，另一个为 $-1/2$，这样 S_z 和 S 必为零，即为单重态 $^1\Delta$；若一个电子的 $m_l=+1$，另一个为 −1，则 $\Lambda=0$，为 Σ 态，这时可以形成两电子自旋平行的 $^3\Sigma^-$ 态和反平行的 $^1\Sigma^+$ 态。三个等效 π 电子组态 π^3 比满壳层差一个电子，谱项与一个 π 电子同，为 $^2\Pi$ 谱项。至于等效电子与非等效电子混和情况，可分别两种情况角动量求和，再对它们求和。例如 $\sigma\pi^2$ 电子组态，先求等效电子 π^2 的谱项，然后 σ 电子再与得到的三个谱项求和得到表中 4 个谱项。

表 3.3.2 某些分子非等效电子组态能形成的分子谱项

电子组态	σ	π	$\sigma\sigma$	$\sigma\pi$	$\pi\pi$	$\sigma\delta$	$\pi\delta$	$\delta\delta$	$\sigma\sigma\sigma$	$\sigma\sigma\pi$	$\sigma\sigma\delta$
分子谱项	$^2\Sigma^+$	$^2\Pi$	$^1\Sigma^+$	$^1\Pi$	$^1\Sigma^+,^3\Sigma^+,^1\Sigma^-$	$^1\Delta$	$^1\Pi,^1\Phi$	$^1\Sigma^+,^3\Sigma^+,^1\Sigma^-$	$^2\Sigma^+,^2\Sigma^+$	$^2\Pi,^2\Pi$	$^2\Delta,^2\Delta$
			$^3\Sigma^+$	$^3\Pi$	$^3\Sigma^-,^1\Delta,^3\Delta$	$^3\Delta$	$^3\Pi,^3\Phi$	$^3\Sigma^-,^1\Gamma,^3\Gamma$	$^4\Sigma^+$	$^4\Pi$	$^4\Delta$

表 3.3.3 某些分子等效及混合电子组态能形成的分子谱项

电子组态	σ^2	π^2	δ^2	π^3	δ^3	$\sigma\pi^2$	$\sigma^2\pi$	$\sigma^2\delta$	$\pi^2\pi$	$\pi^2\delta$	$\pi^3\sigma$
分子谱项	$^1\Sigma^+$	$^1\Sigma^+,{}^1\Delta$ $^3\Sigma^-$	$^1\Sigma^+,{}^1\Gamma$ $^3\Sigma^-$	$^2\Pi$	$^2\Delta$	$^2\Sigma^+,{}^2\Sigma^-$ $^2\Delta,{}^4\Sigma^-$	$^2\Pi$	$^2\Delta$	$^2\Pi(3)$ $^2\Phi,{}^4\Pi$	$^2\Sigma^+,{}^2\Sigma^-,{}^2\Delta(2)$ $^2\Gamma,{}^4\Delta$	$^1\Pi$ $^3\Pi$

由前面给出的一些规则可以给出分子基态与激发态的电子组态和电子态谱项。由于分子中存在若干个谱项符号相同的电子态,用写出电子组态的方法以示区别是很麻烦的,常常用字母 $X,A,B,\cdots$ 及 $a,b,c,\cdots$ 加在谱项符号前以示区别。X 表示电子态基态,与基态有相同多重性的谱项前用大写字母 $A,B,C,\cdots$,与基态多重性不同的谱项前用小写字母 $a,b,c,\cdots$。下面给出一些分子的基态与激发态的电子组态和电子态谱项。

氢分子正离子 H_2^+ 基态的电子组态为 $1\sigma_g$,谱项为 $^2\Sigma_g^+$。H_2 分子基态的电子组态为 $(1\sigma_g)^2$,谱项为 $^1\Sigma_g^+$。如果氢分子中再加一个电子形成氢分子负离子 H_2^-,第三个电子只能进入能量较高的反键轨道 $1\sigma_u$,它将氢分子中两个成键电子的引力抵消一部分,仍为稳态,能够存在。H_2^- 基态的电子组态为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)$,谱项仅由 $1\sigma_u$ 电子决定,为 $^2\Sigma_u^+$。由同核分子轨道相关图可知,H_2 的第一激发电子组态为 $1\sigma_g 2\sigma_g$,由表 3.3.2 可知形成的电子态为 $A^1\Sigma_g^+$,$a^3\Sigma_g^+$。第二激发电子组态为 $1\sigma_g 1\sigma_u$,形成的电子态为 $B^1\Sigma_u^+$,$b^3\Sigma_u^+$。第三激发电子组态为 $1\sigma_g 1\pi_u$,形成的电子态为 $C^1\Pi_u$,$c^3\Pi_u$。

氦分子正离子 He_2^+ 基态的电子组态也为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)$,谱项为 $^2\Sigma_u^+$。氦分子 He_2 基态的电子组态为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$,谱项应为 $^1\Sigma_g^+$。但由于氦分子中有两个反键电子,将两个成键电子的引力抵消,因此无法形成稳定的氦分子 He_2。

锂分子 Li_2 有 6 个电子,第 5,6 个电子进入 $\sigma_g 2s$ 轨道,即 $2\sigma_g$ 成键轨道,基态的电子组态为 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$,或记为 $KK(2\sigma_g)^2$。这两个电子是成键的,能形成锂分子 Li_2,基态谱项为 $X^1\Sigma_g^+$。Li_2 的第一激发电子组态是 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)(2\sigma_u)$,电子态为 $A^1\Sigma_u^+$ 和 $a^3\Sigma_u^+$。

铍分子 Be_2 有 8 个电子,基态的电子组态为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2$,类似于氦分子 He_2 情况,无法形成铍分子 Be_2。

硼分子 B_2 有 10 个电子,最后两个 p 电子进入成键轨道 π_u,能形成分子,基态的电子组态为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$。两个电子未填满 $1\pi_u$ 轨道,谱项为 $^1\Sigma_g^+$、$^3\Sigma_g^-$ 和 $^1\Delta_g$,实验给出基态谱项为 $X^3\Sigma_g^-$。

碳分子 C_2 有 12 个电子,最后 4 个 p 电子进入成键轨道 $1\pi_u$,结合力较强,能形成分子,基态的电子组态为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$,填满 $1\pi_u$ 轨道,基态谱项为 $^1\Sigma_g^+$。

氮分子的基态电子组态前面已经讨论过,为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$,基态

谱项为 $X^1\Sigma_g^+$。由于历史的原因,N_2 分子的标记是例外,基态是单重态,而 $A,B,C,\cdots$则加在三重态的激发谱项之前。它的第一电子激发态是电子从 $3\sigma_g$ 跃迁到 $1\pi_g$ 形成的电子态 $a^1\Pi_g$ 和 $B^3\Pi_g$,第二电子激发态为电子从 $1\pi_u$ 跃迁到 $1\pi_g$ 形成的电子态 $A^3\Sigma_u^+,W^3\Delta_u,B'^3\Sigma_u^-,a'^1\Sigma_u^-,w^1\Delta_u,b'^1\Sigma_u^+$。

O_2 分子有 16 个电子,基态电子组态为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1-\pi_u)^4(1\pi_g)^2$。由于 O 和 F 原子的 2s 和 2p 能量差较大,波函数重叠较小,sp 杂化弱,$3\sigma_g$ 低于 $1\pi_u$,恢复未杂化正常次序。$2\sigma_g$ 和 $2\sigma_u$ 主要是各个 O 原子的 2s 电子组合成的。$3\sigma_g,1\pi_u$ 和 $1\pi_g$ 是各个 O 原子的 2p 电子组合而成。O_2 分子的基态 HOMO 是未填满的轨道 $1\pi_g$,有两个电子占据,因此 $\Lambda=0(\Sigma),2(\Delta),S=0,1$,这是两个等效电子,受泡利原理限制,只能有 $^1\Sigma_g^+,{}^3\Sigma_g^-,{}^1\Delta_g$,实验定出基态谱项为 $X^3\Sigma_g^-,a^1\Delta_g,b^1\Sigma_g^+$。$O_2$ 的第一激发电子组态是电子从 $1\pi_u$ 跃迁到 $1\pi_g$ 形成的组态 $(1\pi_u)^3(1\pi_g)^3$,电子态为 $c^1\Sigma_u^-,A^3\Delta_u,A^3\Sigma_u^+,B^3\Sigma_u^-,a^1\Sigma_u^+,a^1\Delta_u$,$O_2$ 分子的部分势能函数曲线如图 3.3.10

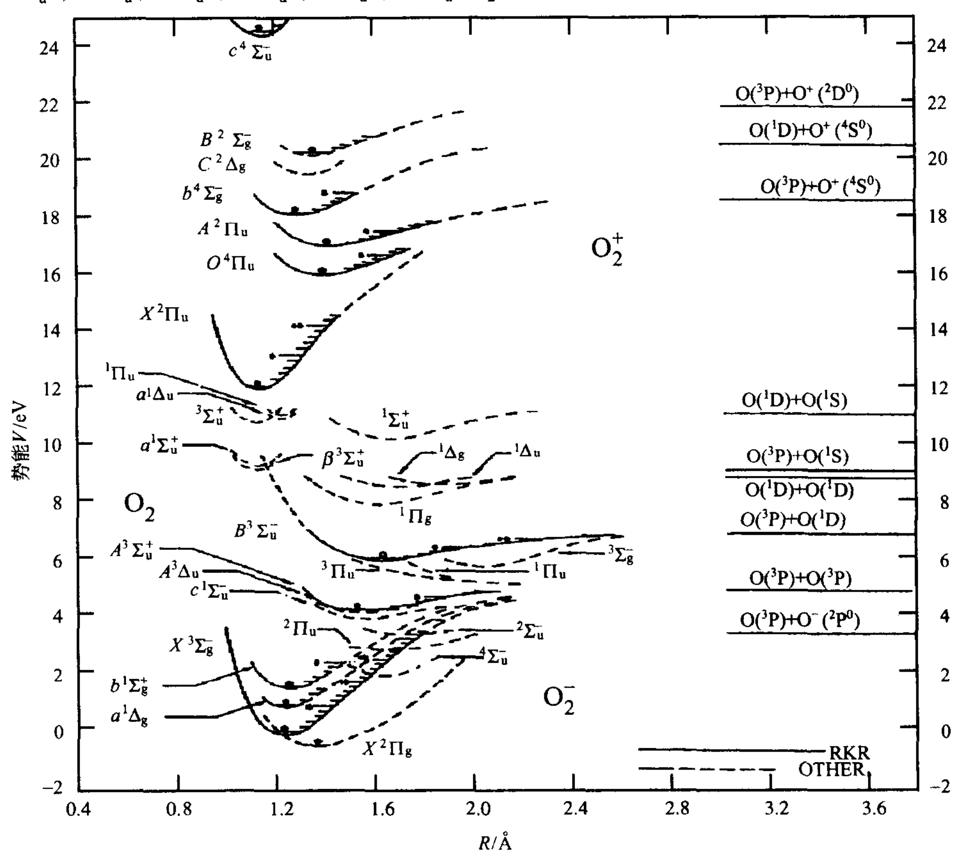


图 3.3.10　O_2 分子的势能函数

所示[24]。

F_2 分子又多了 2 个电子,基态电子组态为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$,是满壳层,基态谱项为 $X^1\Sigma_g^+$。其中 $1\sigma_g$,$1\sigma_u$ 为两个 F 原子的 1s 电子形成的芯能级轨道,其余是各个 F 原子的 2s,2p 的轨道线性组合而成。

Cl_2 分子有 34 个电子,基态电子组态为 $KK(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(5\sigma_g)^2(2\pi_u)^4(2\pi_g)^4$,是满壳层,基态谱项为 $X^1\Sigma_g^+$。其中 $1\sigma_g$,$1\sigma_u$ 为 K 壳层 1s 轨道形成,$2\sigma_g-3\sigma_u$ 为 L 壳层轨道组合成的,$2\sigma_g$,$2\sigma_u$ 是 2s 电子组合成的,$3\sigma_g$,$1\pi_u$,$1\pi_g$ 和 $3\sigma_u$ 是 2p 电子轨道线性组合成的。$4\sigma_g$,$4\sigma_u$ 主要为 3s 电子组合轨道,之后的 3 个主要是 3p 轨道组合成的。

CO 的基态电子组态是 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$。$1\sigma$,$2\sigma$ 是 O 和 C 的内壳层 1s 电子形成轨道,其他是价电子轨道线性组合成的,其中 3σ 和 5σ 是孤对电子轨道。基态谱项为 $X^1\Sigma^+$。CO 的第一电子激发态是电子从 5σ 跃迁到 2π,电子态为 $a^3\Pi$ 和 $A^1\Pi$,第二激发态是电子从 1π 跃迁到 2π,电子态为 a',$^3\Sigma^+$,$e^3\Sigma^-$,$d^3\Delta$,$I^1\Sigma^-$,$D^1\Delta$ 和 $D''1\Sigma^+$。第二激发态是 5σ 跃迁到 6σ,电子态为 $b^3\Sigma^+$ 和 $B^1\Sigma^+$。

OH 基团有 9 个电子,基态电子组态为 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$,是未满壳层,基态谱项为 $X^2\Pi$。O 的 1s 轨道和 H 的 1s 轨道能量差太大,可以不考虑它们的组合,1σ 为 O 的 1s 电子形成的芯壳层轨道,其他是 O 的 2s 与 2p 杂化轨道与 H 的 1s 轨道组合成的价电子轨道。由于 O 的 2s 与 2p 能量差也不小,仍近似把 2s 作非键轨道 2σ,剩下的 O2p 和 H1s 组合成成键的 3σ 轨道和反键的 4σ 轨道,O 的 $2p_z$ 和 $2p_y$ 轨道作为非键轨道 1π 介于 3σ 和 4σ 之间。

HF 的基态电子组态是 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$,是满壳层,基态谱项为 $X^1\Sigma^+$。1σ 是 F 的内壳层 1s 电子形成的,其他是 F 的 2s 与 2p 杂化轨道与 H 的 1s 轨道的线性组合成的价电子轨道。

HCl 的基态电子组态是 $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2(5\sigma)^2(2\pi)^4$,是满壳层,基态谱项为 $X^1\Sigma^+$。1σ 是 Cl 的 1s 轨道形成的,2σ 是 Cl 的 2s 轨道形成的,3σ 与 1π 是 Cl 的 2p 轨道形成的,它们都是芯壳层。4σ,5σ,2π 是 Cl 的 3s,3p 轨道与 H 的 1s 轨道组合而成的价电子轨道。

谱项只是表示分子的电子态,为了描述跃迁,国际光谱学联合委员会规定:在给定的电子跃迁中,高态写在前,低态写在后,吸收和发射分别用箭头←或→表示。例如,$^1\Pi\rightarrow{}^1\Sigma$ 表示从 $^1\Pi$ 到 $^1\Sigma$ 态的发射跃迁,$^1\Pi\leftarrow{}^1\Sigma$ 则是从 $^1\Sigma$ 到 $^1\Pi$ 态的吸收跃迁。

至于涉及振动量子数变化的跃迁,例如 $v'=2$ 与 $v''=3$ 振动态之间的跃迁,记作 2-3 谱带或(2,3)带,前面数字表示高电子态振动量子数 v',后面数字为低电子态振动量子数 v'',带表示有许多转动能级之间跃迁形成的谱线结构。

§3.4　电子跃迁谱带中的转动和振动结构

一、电子振动转动光谱

电子振动转动光谱是发生在分子的不同电子能级之间的跃迁产生的，它的光谱在可见和紫外区域。在发生电子能级之间跃迁的同时，也常伴随有振动和转动跃迁。因此，跃迁所产生的谱线的波数为三种跃迁之和

$$\tilde{\nu} = \frac{E' - E}{hc} = \frac{\Delta E_e}{hc} + \frac{\Delta E_v}{hc} + \frac{\Delta E_r}{hc} \tag{3.4.1}$$

前两项是电子跃迁和振动跃迁产生的电子振动光谱的波数 $\tilde{\nu}_{ev}$，第三项是由于转动量子数的变化造成的谱线差异

$$\tilde{\nu}_r = B'J'(J'+1) - BJ(J+1)$$

在§3.5中给出，在空间反演下，宇称守恒除考虑转动波函数外，振动波函数不考虑，但要考虑电子波函数，因此，在涉及有电子能级的跃迁的谱线中，$\Delta J = J' - J = 0$的跃迁也是可能的，J 的选择定则为

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J' = J = 0 \text{ 的跃迁除外}) \tag{3.4.2}$$

因此，与振动转动光谱中由于 $\Delta J \neq 0$ 的要求而不存在纯振动光谱不同，即使是非极性分子也能产生纯电子振动光谱。另一点不同是由于 J' 和 J 分属两个不同的电子态，两个势能曲线一般不相同，平衡距离也不相同，$B' \neq B$，而且可能差得很远。第三点不同是在电子振动转动光谱中，除了在振动转动光谱中原有的 R 支 ($\Delta J = +1$) 和 P 支 ($\Delta J = -1$) 外，还会出现 $\Delta J = 0$ 的 Q 支，转动结构更加复杂，分析更困难。用转动能量公式(3.2.11)，光谱带的三支分别为

R 支($J' = J+1$)：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{ev} + 2B' + (3B' - B)J + (B' - B)J^2, \quad J = 0,1,2,\cdots$$

P 支($J' = J-1$)：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{ev} - (B' + B)J + (B' - B)J^2, \qquad J = 1,2,3,\cdots$$

Q 支($J' = J$)：

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{ev} + (B' - B)J + (B' - B)J^2, \qquad J = 1,2,3,\cdots \tag{3.4.3}$$

在电子振动转动光谱中，由于两个电子态的势能曲线不相同，振动频率也不相同，而且也不能看作是简单的简谐振子跃迁了，因此，在振转光谱中的 Δv 选择定则也发生变化，下振动能级量子数 v 和上振动量子数 v' 不受限制，均可变化。因此 v 的选择定则为

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \tag{3.4.4}$$

由于较高电子态的每个振动态均可与较低电子态的每个振动态组合，(v, v')带很多。因此，一对电子态之间的跃迁可以包含很多对振动能级之间的跃迁，产生的光谱是由很多个谱带组成的谱带系。为便于分析，把电子谱带系分成若干组[6]。一种分法是让 Δv = 常数挑出，称为谱带序(sequence)，如(0,0)序包括(0,0)带，(1,1)带等，(1,0)序包括(1,0)带，(2,1)带等。另一种分法是把起始(或终止)于某一振动能级的谱带挑出来，组成谱带列(progression)，如 $v=0$ 的列是所有起始于 $v=0$ 到各 v' 的谱带。

分子的电子振动转动光谱与分子的振动转动光谱一样，吸收谱相对发射谱要简单，这是由于在室温下，通常分子处于下面的电子态的 $v=0$ 的最低振动态，因此只有从 $v=0$ 能级往上面电子态的各振动能级的吸收谱带系，即只有 $v=0$ 的谱带列，比发射谱少很多。

二、电子角动量对转动能级的影响[1]

以上讨论把电子运动与核运动分开考虑，在这种玻恩-奥本海默近似下，研究分子的转动时并没有考虑电子运动的影响。事实上分子坐标系的转动会对电子角动量产生科里奥利力作用，使电子运动与核转动耦合。实际的分子总角动量 $\boldsymbol{J}$ 应当是电子的轨道运动角动量 $\boldsymbol{L}$、电子自旋 $\boldsymbol{S}$ 和核转动角动量 $\boldsymbol{N}$ 的合成

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} + \boldsymbol{N} \tag{3.4.5}$$

真正守恒的量是分子的总角动量 $\boldsymbol{J}$。前两种在分子的电子态结构一节中已经讨论了，现在来考虑它们对分子的核转动以及对分子的转动能量 hCB_rN^2 的影响。通

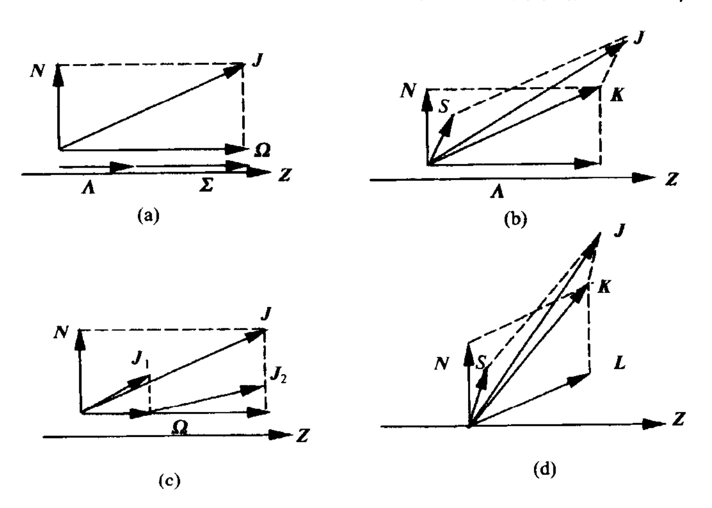


图 3.4.1 分子转动与电子运动的耦合

常把电子运动与核的转动运动之间的耦合作用作为微扰处理,洪德把它分成以下四种情况:

洪德情况(a) 核的轴对称电场很强,电子轨道运动在核的轴对称方向上产生的磁场较强,并使电子自旋也过渡到这一方向,电子自旋和轨道运动与核的转动运动耦合弱,这适合于 $\Lambda \neq 0$ 和 $S \neq 0$ 的电子态。这时如上段所讨论的,$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 在对称轴上投影 $\boldsymbol{\Lambda}$ 和 $\boldsymbol{\Sigma}$ 合成电子总角动量 $\boldsymbol{\Omega}$。核转动角动量 N 是垂直于对称轴,它与 $\boldsymbol{\Omega}$ 合成分子的总角动量 $\boldsymbol{J}$, $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{\Omega} + \boldsymbol{N}$,如图 3.4.1(a)所示。由于 $\boldsymbol{\Omega}$ 是 $\boldsymbol{J}$ 的轴向分量,N 可取值 0,1,2,…,因此 $J \geqslant \Omega$,有

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \cdots \tag{3.4.6}$$

图 3.4.2 洪德情况(a)

由于 S、Σ 和 Ω 可能是半整数,因此 J 也可能是半整数,并且由于 Ω 可以大于零,电子态的转动能级 J 值可能不从 0 开始。如$^2\Pi$ 态的 $\Lambda = 1, \Sigma = \pm 1/2, \Omega = 3/2, 1/2$,在自旋轨道耦合作用下,Π 分为二支,$J$ 分别从 3/2 和 1/2 开始,如图 3.4.2 所示。

转动能量公式要对电子绕对称轴的转动作修正,在仅计及原子核的转动且不考虑离心畸变情况下,不修正的转动能量由式(3.2.9)决定,可以证明,在计及电子角动量即有 $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{N} + \boldsymbol{\Omega}$ 情况下,一定电子态的某个振动态 v 的转动能为

$$E_r(J, \Omega) = hcB_{ev}[J(J+1) - \Omega^2] \tag{3.4.7}$$

由量子数 J 和 Ω 决定。

洪德情况(b)核的轴对称电场很强,电子轨道运动在核的轴对称方向上产生的磁场很弱,以致电子自旋不再与核轴耦合。当核转动较强时,也会产生磁场使电子运动与核转动运动耦合较强,这适合于 $\Lambda = 0$ 的 Σ 电子态,某些有较少电子的 Π,Δ 态也有此种耦合。这时 $\boldsymbol{\Lambda} + \boldsymbol{N} = \boldsymbol{K}$,然后与 $\boldsymbol{S}$ 耦合,$\boldsymbol{K} + \boldsymbol{S} = \boldsymbol{J}$,如图 3.4.1(b)所示。

$$J = K + S, K + S - 1, \cdots, |K - S| \tag{3.4.8}$$

由于 $K \geqslant \Lambda$,所以

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \cdots \tag{3.4.9}$$

图 3.4.3 洪德情况(b)

对于$^2\Sigma$ 态,$S = 1/2, \Lambda = 0$,因此 $K = N, J = K \pm 1/2$,除 $K = 0$ 外,每个 K 均分裂为二条,如图 3.4.3 所示。转动能量由量

子数 J 和 K 决定。

洪德情况(c)核的轴对称电场较弱,电子自旋轨道耦合很强,核间电场不足以破坏各个原子的电子的 LS 耦合,两个原子的 l_i 和 s_i 先各自耦合成电子总角动量 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$,它们在对称轴方向分量相加成 $\boldsymbol{\Omega}$,最后 $\boldsymbol{\Omega}$ 与 $\boldsymbol{N}$ 合成 $\boldsymbol{J}$,如图 3.4.1(c)所示。这种情况在重原子组成的分子激发态中存在,量子数 Λ 没有意义。

洪德情况(d) 分子里德伯态。具有角动量 $\boldsymbol{L}$ 的电子轨道运动的半径比核间距大很多,分子的所有核与内层电子可以看作一个点电荷,故核间电场弱得 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 均不与它耦合,$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 耦合也很弱。如果分子的转动较强,则 $\boldsymbol{L}$ 与 $\boldsymbol{N}$ 耦合成 $\boldsymbol{K}$,$\boldsymbol{L}+\boldsymbol{N}=\boldsymbol{K}$,由于 $\boldsymbol{L}$ 不一定垂直于 $\boldsymbol{N}$,可以有不同的方向,$\boldsymbol{K}$ 取值为

$$K = N + L,\ N + L - 1, \cdots, |N - L| \tag{3.4.10}$$

$\boldsymbol{K}$ 再与 $\boldsymbol{S}$ 合成分子总角动量 $\boldsymbol{J}$,如图 3.4.1(d)所示。但由于自旋作用很弱,能级分裂可忽略。分子电子态基本按 L 值像原子物理一样标记为 S、P、D 态。这种情况主要发生在轻核分子的高激发态。

以上几种情况均是极端理想化条件,前两种最普遍。实际情况往往是复杂的,当分子转动较小时,$\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 与核间对称轴有很强的耦合,这是洪德情况(a);当分子转动较大时,分子转动与 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的相互作用增强,当使 $\boldsymbol{S}$ 不与核间对称轴耦合时,则过渡到洪德情况(b);当使 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 都不与对称轴耦合时,则过渡到洪德情况(d)。

三、弗兰克-康登原理

电子谱带中振动结构不像转动结构那样复杂,它没有矢量耦合问题。现在讨论电子谱带中振动结构的强度分布,它存在一定的规律性,如图 3.4.4 所示。吸收谱有三种情况,一种是 0←0 带最强,随末态 v' 增大,1←0,2←0,…谱带强度迅速下降,如图(a)所示,O_2 的 $E^3\Sigma_u^-$ 就是这种情况。另一种是有一极大值分布,如图(b)所示,CO 的 $A^1\Pi$ 和 H_2 的 $B^1\Sigma_u^+$,$C^1\Pi_u$,N_2 的 $b^1\Pi_u$ 就是这种情况。第三种是强度逐渐增强,在短波方向谱带越来越密,最后达连续区,最强的 v' 可以很大,如图(c)所示。发射谱的振动谱带列中各谱带的相对强度常有两个极大,如图(d)所示[6]。

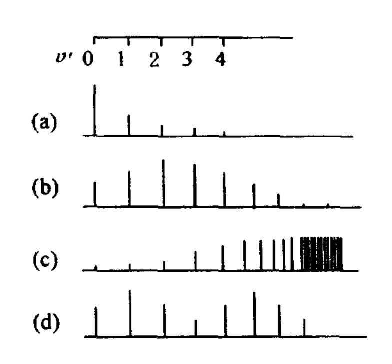


图 3.4.4　电子吸收谱带(a,b,c)和发射谱带(d)中振动谱的强度分布

对这些电子谱带的振动结构的强度分布可用弗兰克-康登(Franck-Condon)原理加以解

释，弗兰克是经典解释，如图 3.4.5 所示，康登为量子力学说明，如图 3.4.6 所示。

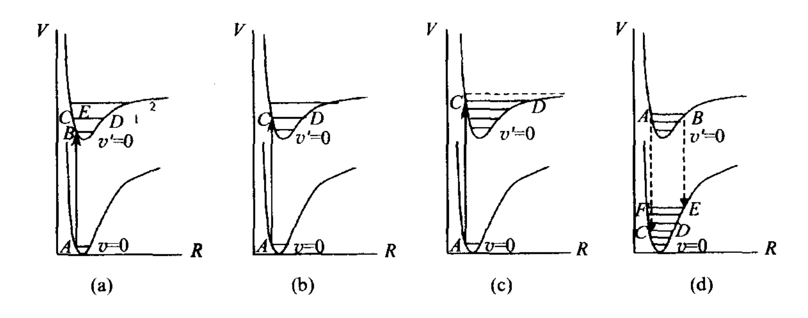


图 3.4.5　电子谱带中振动谱强度分布的势能曲线解释

根据经典考虑，由振动能 $h\nu \approx 50\text{meV}$ 可估计核的振动周期为 $T = 1/\nu \approx 10^{-13}\text{s}$，而电子跃迁时间或电子重新分布时间 $t \approx s/v \approx s/\alpha c \approx 10^{-16}\text{s}$。弗兰克-康登原理的经典表述为：电子跃迁时间比核振动远快得多，因此在电子跃迁前后核间距离和核的速度几乎不变。核间距离不变意味上下两条势能曲线之间的竖直跃迁概率最大。因振子处于振动回转点（如图上势能曲线上的 $v' = 1$ 的 C、D 点）的速度为零，时间最长（C、D 之间有一定动能，通过得快些），因此核的速度不变意味在上下两条势能曲线上（速度不变，均为 0）的跃迁概率最大。由这个弗兰克-康登原理可理解上述吸收谱的三种情况对应于图上三种势能曲线 a、b、c。曲线（a）中两条势能曲线的极小值位于几乎相同的核间距 R_e。室温下分子处在振动 $v = 0$ 基态上，按弗兰克-康登原理，从 A 点垂直向上跃迁到 $v' = 0$ 的 B 点核间距离未变，核运动速度均是很小，未变，跃迁概率最大，$0 \leftarrow 0$谱带强度最大。从 A 点到高电子态的较高振动能级 $v' = 1$ 上的跃迁也是可能，但竖直向上到 E 点虽然 R_e 相同，动能却增大，到 CD 点虽动能相同，均为 0，但 R 又不同，因而不符合弗兰克-康登原理，跃迁概率小。v'越大，不符合越大，跃迁概率就越小，相应的谱带 $1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 0, \cdots$ 的强度迅速减小，即吸收谱（a）情形。

曲线（b）的高电子态的平衡核间距 R_e 比低态的大一些，因此两个势能曲线极小点之间的 $0 \leftarrow 0$ 跃迁概率不是最大（R_e 变了），而由 $v = 0$ 的 A 点到竖直向上的 C 点的电子跃迁不改变 R_e，也不改变核动能（C 在回转点上），所以跃迁概率最大，也即 $v'_C \leftarrow 0$ 谱带最强，v'较大或较小的谱带强度都减小，如吸收谱（b）情形。

曲线（c）的高态 R_e 比低态偏离更远，使从 A 到 C 的垂直跃迁所对应的 v'值很大，甚至到连续区，谱带 $v'_C \leftarrow 0$ 最强，比 v'_C 小的振动能级很多，比 v'_C 大的振动能级相距很小，强度相差不多，吸收谱如（c）情形。

曲线（d）是发射谱情况，高电子态 v' 的回转点为 A 和 B，由弗兰克-康登原理，

从 A 或 B 处垂直向下跃迁的概率大，因此末态相应于振动能级 v 为 CD 和 EF 的跃迁强度最大，比 CD 低的 v（即 v 更小）的跃迁强度比到 CD 的小，在 CD 与 EF 间的跃迁强度有一极小值，大于 EF 只能是斜跃迁，强度又比 EF 的小，即 v 有两个极大。

弗兰克-康登原理也可以用量子力学表述。电偶极矩矩阵元 $\boldsymbol{d}_{if}$定义为

$$\boldsymbol{d}_{if} = \langle f \mid \hat{\boldsymbol{d}} \mid i \rangle = \int \psi'^{*} \hat{\boldsymbol{d}} \psi \mathrm{d}\tau \tag{3.4.11}$$

i、f 是初末态，末态用$'$表示，$\hat{\boldsymbol{d}}$ 是电偶极矩算符，包括电子贡献的 $\hat{\boldsymbol{d}}_e$ 和核贡献的$\hat{\boldsymbol{d}}_N$ 两部分，$\hat{\boldsymbol{d}} = \hat{\boldsymbol{d}}_e + \hat{\boldsymbol{d}}_N$。 $\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}\tau_e \mathrm{d}\tau_N$，$\mathrm{d}\tau_e$ 和 $\mathrm{d}\tau_N$ 分别为电子和核空间中体积元，双原子分子振动情况下，$\mathrm{d}\tau_N = \mathrm{d}R$。

另外，由玻恩-奥本海默近似，忽略转动时，分子总波函数 ψ 为电子与振动波函数乘积 $\psi = \psi_e \psi_v$。 ψ_v 与 $\hat{\boldsymbol{d}}_N$ 均是 R 函数，与电子坐标无关，可从对电子坐标积分中拿出。因此

$$\begin{aligned} \boldsymbol{d}_{if} &= \iint \psi'^{*}_{e} \psi'^{*}_{v} (\hat{\boldsymbol{d}}_e + \hat{\boldsymbol{d}}_N) \psi_e \psi_v \mathrm{d}\tau_e \mathrm{d}R \\ &= \int \psi'^{*}_{v} \left[\int \psi'^{*}_{e} \hat{\boldsymbol{d}}_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e \right] \psi_v \mathrm{d}R + \int \psi'^{*}_{v} \hat{\boldsymbol{d}}_N \psi_v \mathrm{d}R \int \psi'^{*}_{e} \psi_e \mathrm{d}\tau_e \end{aligned}$$

不同电子态的 ψ_e 是正交的，所以上式第二项为零，定义电子跃迁矩为

$$\boldsymbol{d}_e \equiv \int \psi'^{*}_{e} \hat{\boldsymbol{d}}_e \psi_e \mathrm{d}\tau_e$$

因而有

$$\boldsymbol{d}_{if} = \int \psi'^{*}_{v} \boldsymbol{d}_e \psi_v \mathrm{d}R$$

分子的 ψ 虽然与 R 有关，但依赖关系相当小，因此可用平均值代替 $\boldsymbol{d}_e$ 而提出积分号

$$\boldsymbol{d}_{if} = \bar{\boldsymbol{d}}_e \int \psi'^{*}_{v} \psi_v \mathrm{d}R \tag{3.4.12}$$

由于电偶极跃迁强度正比于电偶极矩矩阵元 $\boldsymbol{d}_{if}$的平方，重叠积分因子

$$q_{v'v} = \left| \int \psi'^{*}_{v} \psi_v \mathrm{d}R \right|^2 \tag{3.4.13}$$

称为弗兰克-康登因子，不同电子振动态之间的跃迁相对强度与此因子成正比，而此因子决定于两个振动波函数重叠程度，如图 3.4.6 所示。图(a)表示高、低电子

态的最低振动态有相同 R_e 情形，$v'=0$ 和 $v=0$ 的振动波函数重叠最好，重叠积分值最大，(0,0)带最强。随 v'增加，波函数节点增多，重叠积分变小，(1,0)、(2,0)谱带越来越弱。图(b)表示高，低态的 R_e 有相对位移，可见 $v'=0$ 和 $v=0$ 的波函数重叠较少，$v'=2$、$v=0$ 的重叠最多，因而(2,0)带最强，v'较大和较小的重叠均少，即图 3.4.4(b)吸收谱情形。由此可见，用量子力学表述的弗兰克-康登原理是：不同电子振动态跃迁的强度与跃迁前后两个振动波函数的重叠积分平方成正比。

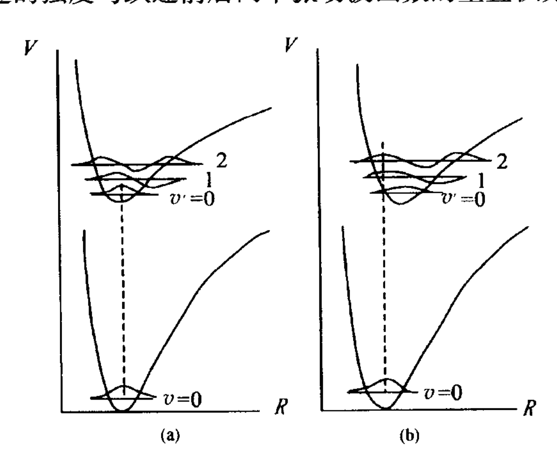


图 3.4.6　振动谱强度分布的量子力学解释

§3.5　双原子分子波函数的对称性和选择定则

一、空间反演对称性[6]

空间反演宇称 P_V 描述波函数在空间坐标反演下的对称性行为

$$\hat{P}_V\Psi(X,Y,Z)=\Psi(-X,-Y,-Z) \tag{3.5.1}$$

由前面讨论知道，在玻恩-奥本海默近似下，分子总波函数包括双原子质心的平动波函数 ψ_t，质量为折合质量 μ 的原子核的转动和振动波函数 ψ_r 和 ψ_v，电子波函数 ψ_e(包括电子自旋)和核自旋波函数 ψ_I。如果忽略它们之间的耦合，总波函数可写为

$$\Psi=\psi_t\psi_r\psi_v\psi_e\psi_I \tag{3.5.2}$$

经典物理中轨道角动量是粒子坐标与动量的矢量积，在空间反演下两者都变号，因而角动量不变号，因此核自旋波函数 ψ_I 在空间反演下反变。一般说平动不影响分子的能量和光谱，在坐标变换下可认为 ψ_t 是不变的，以后不再考虑。简谐振动的

能量仅与分子的核间距 R 有关,因而振动波函数只是 R 的函数,在坐标反演下也是不变的,均可认为是偶宇称

$$P_I = P_t = P_v = +1 \tag{3.5.3}$$

可不考虑。于是 Ψ 的空间反演宇称仅需要考虑原子核转动波函数和电子波函数的空间反演宇称。

以前在原子物理中讨论过,对于中心力场,宇称变换相当于球谐函数的 $\theta \to \pi - \theta, \varphi \to \varphi + \pi$,宇称 $P_r = (-1)^l$。转动波函数也是球谐函数,因此,原子的电子角动量规律对核转动角动量也适合,即转动波函数的宇称由 $(-1)^J$ 决定。

$$P_r = (-1)^J \tag{3.5.4}$$

J 为偶数时转动波函数 ψ_r 为偶宇称,J 为奇数时 ψ_r 为反对称的奇宇称。

现在讨论电子波函数的空间反演宇称,由于自旋在空间反演下不变,因此电子波函数只需考虑与空间坐标有关的部分。需要指出的是,通常电子波函数与核波函数所用的坐标是不同的:描述电子运动用的是固定于分子的坐标系,记为 xyz ,它随分子平动并随分子转动,通常取分子的核对称轴方向为 z 方向;描述核运动用的是固定于空间的坐标系,记为 XYZ,它随分子平动但不随分子转动。我们讨论的宇称特性是指固定于空间的坐标反演。可以证明[6],ψ_e 在固定于空间的体系 XYZ 中的反演相当于在固定于分子上的以对称轴为 z 轴的 xyz 坐标系中相对 xz 平面的反映操作 σ_v。前面已给出 σ_v 操作的本征值有两种: $+1$ 和 -1。只有 Σ 电子态的这两种宇称态能量才有差别,需特别标出,Σ^+ 为偶态,Σ^- 为奇态。$\Lambda \neq 0$的电子态的两种宇称态简并,不专门标出。

于是可以得到分子波函数在空间 XYZ 坐标反演下的宇称为核转动波函数宇称与电子波函数宇称乘积

$$\hat{P}_V\Psi = (-1)^J\psi_r\hat{P}_V\psi_e = (-1)^J\Psi \quad (\text{对 } \Sigma^+ \text{ 态})$$
$$\text{或} (-1)^{J+1}\Psi \quad (\text{对 } \Sigma^- \text{ 态}) \tag{3.5.5}$$

即Σ^+ 电子态的分子波函数宇称为 $(-1)^J$,Σ^- 电子态的分子波函数宇称为 $(-1)^{J+1}$,与转动量子数 J 有关。每个转动能级有 $2J+1$ 个简并态,它们均有相同宇称。通常在转动能级上用 + 或 - 标记 ψ 态的偶或奇宇称。电子态上符号 +、-(即 Σ^+、Σ^-)表示的是电子波函数 ψ_e 在固定于分子的 xyz 坐标系中 σ_v 反演对称性,而转动能级上符号 +,- 表示的是分子波函数(包括电子波函数和除核自旋以外的核波函数)在空间坐标反演下的对称性,即宇称偶奇。

二、核交换对称性[6]

上面讨论的宇称对同核与异核分子都适用,下面讨论核交换对称性问题。核

交换对称性与宇称是两个概念，它只对全同粒子体系才成立，因此这一段的讨论只对同核双原子分子才成立。

分子总波函数包括空间部分与自旋部分，$\Psi=\psi\psi_I$，因此，核交换包括核的空间坐标交换和自旋坐标交换。用算符 $\hat{P}_{ab}$ 表示

$$\hat{P}_{ab}\Psi(q_a,q_b)=\Psi(q_b,q_a) \tag{3.5.6}$$

q_a、q_b 包括空间和自旋坐标，核交换作用可以看成是分别作用于 ψ 和 ψ_I 的结果。先考虑空间坐标交换结果，与宇称反演情况相同，在核交换时不影响平动和振动波函数，因此，在讨论核交换对称性时仅考虑转动和电子波函数。由于 ψ_r 不包含核自旋坐标，$\hat{P}_{ab}\psi_r$ 只与核的空间坐标交换有关。对核空间波函数来说，同核双原子分子两个核的空间交换相当于坐标反演，因此

$$\hat{P}_{ab}\psi_r=(-1)^J\psi_r \tag{3.5.7}$$

可以证明[6]，在固定于空间的 XYZ 坐标系中，核交换对 ψ_e 的作用相当于在固定分子上的 xyz 坐标系的 σ_v 变换，再接着空间反演 i 变换。后者有 g 和 u 偶态与奇态之分。因此 $\hat{P}_{ab}$ 对 ψ 作用总效果为两者相乘

$$\hat{P}_{ab}\psi=(-1)^J\psi_r\hat{P}_{ab}\psi_e=(-1)^J\psi \quad (\text{对 } \Sigma_g^+,\Sigma_u^- \text{ 态})$$

或

$$(-1)^{J+1}\psi \quad (\text{对 } \Sigma_g^-,\Sigma_u^+ \text{ 态}) \tag{3.5.8}$$

即对 $^1\Sigma_g^+$ 和 $^1\Sigma_u^-$ 电子态，$J=0,2,4,\cdots$ 的转动能级对核交换是对称的，记为 s；$J=1,3,5,\cdots$ 的是反对称的，记为 a。而对 $^1\Sigma_g^-$ 和 $^1\Sigma_u^+$ 电子态，正相反。这与宇称不完全相同，两者均画在图 3.5.1 上。

J	P_{ab}	P_V	P_{ab}	P_V	P_{ab}	P_V	P_{ab}	P_V
4	s	+	s	−	a	−	a	+
3	a	−	a	+	s	+	s	−
2	s	+	s	−	a	−	a	+
1	a	−	a	+	s	+	s	−
0	s	+	s	−	a	−	a	+
	$^1\Sigma_g^+$		$^1\Sigma_u^-$		$^1\Sigma_g^-$		$^1\Sigma_u^+$	

图 3.5.1　同核双原子分子的转动能级

下面考虑核自旋波函数对核交换对称性的贡献。类似原子中对电子交换对称性的名称，在核变换时核自旋波函数是对称的分子称为正类分子，反对称的称为仲类分子。设核的自旋为 I，有 $(2I+1)$ 种可能的取向，即有 $(2I+1)$ 个核自旋函数。

同核双原子分子的总核自旋角动量 $T = I + I$，大小为 $T\hbar$，T 可能取值 $2I, 2I-1, \cdots, 0$，有 $(2I+1)^2$ 个核自旋函数。可以证明，$T = 2I, 2I-2, \cdots$ 对应的是对称的核自旋波函数，共有 $(2I+1)(I+1)$ 个，是正类分子。$T = 2I-1, 2I-3, \cdots$ 对应的是反对称核自旋波函数，共有 $(2I+1)I$ 个，是仲类分子。两类分子数相对含量正比于两类分子的核自旋态数

$$\frac{N_{正}}{N_{仲}} = \frac{I+1}{I} \tag{3.5.9}$$

对于给定的 T 值，在磁场方向有 $(2T+1)$ 个取值，不管是对称的或反对称的核自旋波函数的数目都是 $(2T+1)$ 个。例如，H 原子核的 $I = 1/2$，H_2 分子的总 $T = 0$ 和 1，$T = 1$ 相应于对称的核自旋函数（两个核的自旋平行），有三个对称态，$T = 0$ 相应于反对称的核自旋函数，有一个反对称态，由(3.5.9)式也得到两种态数的比为 3:1。

于是分子总的核交换对称性为

$$\hat{P}_{ab}\Psi = (\hat{P}_{ab}\psi)(\hat{P}_{ab}\psi_I) \tag{3.5.10}$$

由泡利原理，如果组成分子的核为费米子，即 $I = 1/2, 3/2, \cdots$，则同核分子是交换反对称系统，$\hat{P}_{ab}\Psi = (-1)\Psi$，$\psi$ 与 ψ_I 对称性相反，s 转动能级有反对称的 ψ_I，a 转动能级有对称的 ψ_I。如果组成分子的核为玻色子，即 $I = 0, 1, \cdots$，分子是交换对称系统，$\hat{P}_{ab}\Psi = \Psi$，ψ 与 ψ_I 的对称性相同，s 转动能级有对称的 ψ_I，a 转动能级有反对称的 ψ_I。下面举几个例子。

$^4He_2$、$^{12}C_2$ 和 $^{16}O_2$ 分子的核自旋 $I = 0$，是玻色子，Ψ 是对称的。由于分子的总核自旋 T 也为 0，核自旋波函数 ψ_I 为对称的，不存在反对称的 ψ_I（因为 $(2I+1)I = 0$），因此，要求只存在对称的转动能级 s，反对称的转动能级 a 是禁戒的，不存在。根据这一要求 $^4He_2$ 和 $^{12}C_2$ 分子的基态为 $^1\Sigma_g^+$，只能存在 $J =$ 偶数的转动能级，$^{16}O_2$ 分子的基态为 $^3\Sigma_g^-$，只能存在 $J =$ 奇数的转动能级。于是，只能发生偶态到偶态的转动跃迁，不能发生普通的满足 $\Delta J = \pm 1$ 的转动光谱，也即只能有不同电子态之间的偶态到偶态的拉曼谱。

$^1H_2$ 分子的 $I = 1/2$，是全同费米子系统，总波函数 Ψ 交换反对称。分子的核自旋 $T = 0$ 和 1。当 $T = 1$ 时，核的自旋波函数 ψ_I 交换对称，是正氢分子，核的空间波函数 ψ 交换一定是反对称的 a。H_2 分子电子基态为 $^1\Sigma_g^+$，因此要求 ψ 是反对称的 a 意味 J 只能取奇数。当 $T = 0$ 时，ψ_I 反对称，J 为偶数，是仲氢分子。

$^2D_2$ 分子的 $I = 1$，是全同玻色子系统，Ψ 交换对称，$T = 0, 1, 2$。当 $T = 0$ 和 2 时，ψ_I 对称，是正氘分子，ψ 也应是对称的 s，D_2 基态为 $^1\Sigma_g^+$，因此要求 ψ 是对称的即要求 J 为偶数。当 $T = 1$ 时，ψ_I 反对称，是仲氘分子，J 为奇数。

与上面的$^4He_2$、$^{12}C_2$和$^{16}O_2$分子一样，H_2与D_2分子都不能产生普通的转动光谱，而只能有$\triangle J=\pm2$的拉曼光谱。这与我们从定性观点说明同核双原子分子是非极性分子，没有电偶极矩，不能发生转动光谱的结论是一致的。但H_2，D_2分子与O_2分子不同的是奇偶转动能态均能存在，由于碰撞非辐射跃迁，既可发生偶态-偶态的跃迁，也可发生奇态-奇态跃迁，但由于碰撞非辐射跃迁也需满足交换对称性，使不能发生奇态-偶态跃迁。因此，如果把H_2分子在低温下放置，原来处于J为偶数的H_2均落到$^1\Sigma_g^+$的$v=0$，$J=0$的仲态($T=0$)，J为奇数的H_2落到$v=0$，$J=1$的正态($T=1$)。如放置长时间，由于核自旋与电子之间弱的耦合作用造成奇偶态不能跃迁的破坏，相互碰撞使最后只剩下$J=0$的仲态，加少量顺磁物质可加速这一过程。这种H_2分子可以保存几个星期，如加热只能得到$J=0,2,4,\cdots$的仲氢。用同样的方法到D_2分子得到的是正氘分子。

$^1H^2D$分子的$T=1/2$和$3/2$，由于不是全同核，不存在交换对称性，因此没有上述限制，$T=1/2,3/2$，$J=0,1,2,\cdots$均可取。

三、电子跃迁选择定则[6]

前面已提出，电偶极辐射强度正比于电偶极跃迁矩阵元d_{if}的平方，d_{if}由(3.4.11)式决定。由对称性判断或计算这个积分不为0的条件就得到电子跃迁的选择定则。下面给出一些普遍的和局部成立的选择定则：

(1)$\Delta J=0,\pm1$ ($0\leftrightarrow0$禁戒) (3.5.11)

这是由角动量守恒定律得到的普遍成立的定则，对磁偶极辐射也成立。

(2)$+\leftrightarrow-$($+\leftrightarrow+$和$-\leftrightarrow-$禁戒) (3.5.12)

注意，这里$+$、$-$是属于电子态的转动能级的宇称，表示空间反演下分子总波函数的奇偶性，而不是电子态对σ_v变换的宇称。这也是普遍成立，与耦合情况无关，由宇称守恒定律而来。由于偶极矩对空间反演是奇函数，跃迁前后的波函数必须是宇称相反的才能使跃迁矩阵元不为0，即两个电子态的转动能级的宇称要相反。

(3) g$\leftrightarrow$u (g$\leftrightarrow$g和u$\leftrightarrow$u禁戒) (3.5.13)

这种宇称只对同核(包括同位素异核)分子的电子跃迁才有，由于电偶极矩在空间反演下为奇(u)，因此跃迁前后的波函数相应于i变换必须是奇偶相反。如$\Sigma_g\leftrightarrow\Sigma_u$，$\Pi_g\leftrightarrow\Pi_u$。

(4) s$\leftrightarrow$s，a$\leftrightarrow$a (s$\leftrightarrow$a禁戒) (3.5.14)

这种宇称只对同核分子的跃迁才有，是由交换对称性而来，这是由于偶极矩在核交换下是对称的(s)。不过对同一电子态的振转跃迁，因同核双原子分子没有永久电

偶极矩而被禁止，能发生的是不同电子态的转动能级之间满足此选择定则的拉曼跃迁。

(5) $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ (3.5.15)

这仅对§3.4中电子转动耦合洪德情况(a)和(b)成立，即要求分子的轴对称电场较强，另两种情况 Λ 没有意义。这相当于原子中 $\Delta L = 0, \pm 1$。例如 $\Sigma\leftrightarrow\Sigma$，$\Sigma\leftrightarrow\Pi$，$\Pi\leftrightarrow\Pi$，$\Pi\leftrightarrow\Delta$ 是允许的，$\Sigma\leftrightarrow\Delta$ 是禁戒的。对 $\Sigma\leftrightarrow\Sigma$ 有如下一个定则：

(6) $\Sigma^+\leftrightarrow\Sigma^+$，$\Sigma^-\leftrightarrow\Sigma^-$ （$\Sigma^+\leftrightarrow\Sigma^-$ 禁戒） (3.5.16)

这由群论得到，仅对§3.4中(a)和(b)成立，但 $\Sigma\leftrightarrow\Sigma$ 电子态跃迁中，Σ 态常包含 σ 轨道，有 $\sigma\leftrightarrow\sigma$ 禁戒。

(7) $\Delta S = 0$ (3.5.17)

这是电子交换效应要求，仅对§3.4中(a)和(b)成立，只有多重态相同的电子态才能跃迁。当自旋轨道耦合强时不成立。

(8) $\Delta\Sigma = 0$ (3.5.18)

即自旋 S 的对称轴向分量量子数不变。这仅对§3.4中(a)成立，如 ${}^2\Pi_{1/2}\leftrightarrow{}^2\Pi_{1/2}$，${}^3\Pi_2\leftrightarrow{}^3\Delta_3$，${}^3\Sigma_1\leftrightarrow{}^3\Pi_2$ 是允许的，它们的两边左上角 S 相同，即 $\Delta S = 0$；右下角为 $\Lambda + \Sigma$，两边 Σ 也相同，即 $\Delta\Sigma = 0$。

(9) $\Delta\Omega = 0, \pm 1$ (3.5.19)

这仅对§3.4中(a)成立，相当原子中 $\Delta M_J = 0, \pm 1$。

(10) $\Delta N = 0, \pm 1$ （对 $\Sigma\leftrightarrow\Sigma$，$\Delta N \neq 0$） (3.5.20)

这仅对§3.4中(b)成立。

(11) $\Delta L = 0, \pm 1$ (3.5.21)

这仅对§3.4中(d)成立。

下面举几个例子：

H_2 分子的基态 $X^1\Sigma_g^+$ 到几个低激发态 $A^1\Sigma_g^+$、$a^3\Sigma_g^+$、$B^1\Sigma_u^+$、$b^3\Sigma_u^+$、$C^1\Pi_u$、$c^3\Pi_u$ 跃迁中，由选择定则(7)和(3)，到三态和 g 宇称的均禁戒，只有在 13eV 附近观察到很强的 $C^1\Pi_u$ 偶极允许跃迁，以及在 12.5eV 附近有较弱的 $B^1\Sigma_u^+$ 吸收光谱，如图 3.5.2(a)[18]。

CO 分子的基态 $X^1\Sigma^+$ 到低激发态 $A^1\Pi$、$a^3\Pi$、$B^1\Sigma^+$、$b^3\Sigma^+$ 跃迁中，由选择定则(7)，到三态的禁戒，只观测到 8.5eV 附近很强的 $A^1\Pi$ 谱，在 10.7eV 看到弱的 $B^1\Sigma^+$ 谱，后者发生在 $5\sigma\rightarrow6\sigma$，是禁戒，但由于有轨道混和，因此有弱谱，为半禁戒。如图 3.5.2(b)[19]。

N_2 分子的基态 $X^1\Sigma_g^+$ 到激发态 $A^3\Sigma_u^+$、$B^3\Pi_g$、$W^3\Delta_u$、$B'^3\Sigma_u^-$、$a'^1\Sigma_u^-$、$a^1\Pi_g$、$w^1\Delta_u$、$C^3\Pi_u$、$E^3\Sigma_g^+$、$C'^3\Pi_u$、$a''^1\Sigma_g^+$、$b^1\Pi_u$、$b'^1\Sigma_u^+$、$c^1\Pi_u$、$c'^1\Sigma_u^+$、$o^1\Pi_u$ 的跃迁中，观测到强的 $b^1\Pi_u$、$c^1\Pi_u$、$c'^1\Sigma_u^+$、$o^1\Pi_u$ 和弱的 $b'^1\Sigma_u^+$ 偶极允许跃迁，其他的跃迁均由于

选择定则(7)、(3)、(5)、(6)的限制而不能发生偶极允许跃迁。[20]

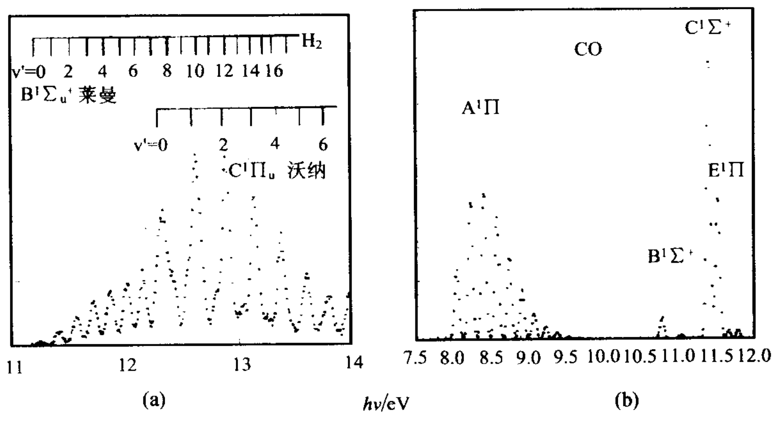


图 3.5.2 H_2 和 CO 分子的价壳层激发谱

§3.6 分子的对称性和对称点群

多原子分子涉及3个或3个以上原子,它们的转动、振动和电子运动比双原子分子复杂得多,这些运动和相应的能级描述是建立在分子对称性和群论基础上。本节先简略介绍分子的对称性和对称群,详细参考有关文献[21,1,14,16]。

一、对称元素和对称操作

分子的对称性是指其中的原子核排列的对称性,这与核的种类和位置有关。多原子分子有4种对称元素和对称操作。

(1) 对称平面 σ 和 σ 操作。具有对称平面 σ 的分子在 σ 操作下(即对 σ 平面作一反映)自己变为自己。一个分子可以有多个对称平面。如 H_2O 分子有两个互相垂直的 σ 平面,一是分子平面,另一是与分子平面垂直的平分两个 OH 键夹角的平面,如图 3.6.1(c)。后面要给出,按相对于主轴的位置,σ 又可分为 σ_h、σ_v 和 σ_d 三种。

(2) 对称中心 i 和 i 操作。具有对称中心 i 的分子在 i 操作下(即对中心作一反演)自己变为自己。一个分子最多只能有一个对称中心,如图 3.6.1(l)中 C_6H_6 分子。

(3) n 度转动对称轴 C_n 和 C_n 操作。具有 n 度转动对称轴的分子在 C_n 操作下(即绕此轴转 $360°/n$)自己变为自己。显然转过它的任何整数倍角$(360°/n)k$,分子也自己变为自己。对应于 $k=1,2,\cdots,n-1$ 的操作记为 C_n、C_n^2、$\cdots$、C_n^{n-1}。一个分子可以有多根以及多种转动对称轴。例如,H_2O 有一根二度轴 C_2;C_6H_6 有一根六

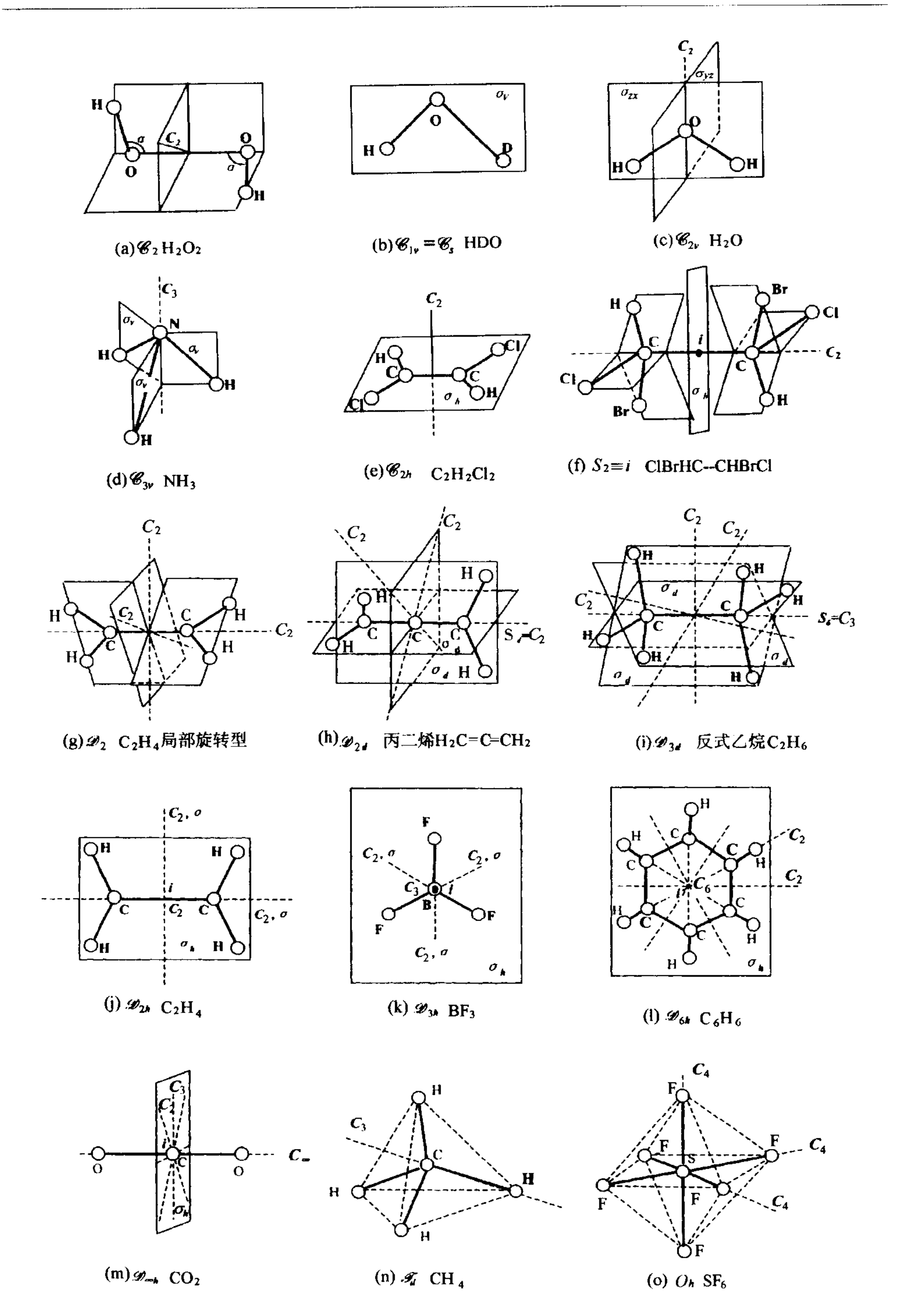


图 3.6.1 某些典型分子的点群结构

度轴 C_6 通过中心且垂直分子平面，通过这根轴还有 C_6^2、C_6^3、C_6^4 和 C_6^5 操作，还有六根二度轴 C_2 位于分子平面内。线形分子有一根无穷度对称轴 C_∞，如图(m)中 CO_2 分子。

(4) n 度转动反映轴 S_n 和 S_n 操作。S_n 操作是绕分子 S_n 轴转过 $360°/n$ 后接着对垂直于该轴的平面反映，使分子自己变为自己。$S_1=\sigma$，$S_2=i$，如图 3.6.1(f)所示。

此外，还有一种不变操作 E，它没有任何对称性，因此没有实际意义，只是运算上需要而引进。

二、分子的点群种类

分子的对称操作集合具有数学上群的性质，我们称这种集合为分子的对称操作群。由于分子的各种对称操作至少保持分子图形中一个点不动，这种群为点群。图 3.6.1 给出一些典型分子的点群结构例子[1]。分子点群只有十四种，它们包括只含有一根主轴的循环群 C_n、C_{nv}、C_{nh} 和 S_n，含一根主轴及更多与之垂直的主轴的非循环群 D_n、D_{nd} 和 D_{nh}，以及含多个主轴的正多面体群 T、T_d、T_h、O、O_h、I 和 I_h，分别讨论如下：

(1) C_n，是循环群，只有一根 n 度转动对称轴，如 H_2O_2 属 C_2 群，它的 C_2 轴在两个 O 核连线中点的垂直平面内，是两个 O 核和两个 H 核连线中点相连的直线，见图 3.6.1(a)。C_1 是没有对称性的点群，仅有的对称操作是 E，任何分子都有 C_1，因为任何形状转 360°就是自己，空间转动 360°是周期。

(2) C_{nv}，除有一根 n 度转动对称轴外，还有通过此轴的 n 个互成 $360°/2n$ 的均匀分布的对称面 σ_v。C_{1v} 记为 C_s，只有一个对称面，如图 3.6.1(b)中平面 HDO 分子。平面 H_2O 分子属 C_{2v}，见图(c)，除有一根穿过 O 的 C_2 轴外，还有二个互相垂直的平面，一个是分子平面 σ_{xz}，另一个是垂直于它且平分二个 OH 键的平面 σ_{vy}。NH_3 属 C_{3v}，见图(d)，有一根通过 N 的 C_3 轴，绕它转 120°对称，还有三个 σ_v 平面通过它、N 及一个 H，互相夹 60°。PCl_3、CH_3Cl、CHF_3 也是。所有非中心对称线形分子属 $C_{\infty v}$，通过对称轴任何转动角度均对称，且通过对称轴的任何平面均是对称平面。

(3) C_{nh}，除有一根 n 度转动对称轴外，还有一个垂直于它的对称平面 σ_h，图 3.6.1(e)平面反式二氯乙烯 $C_2H_2Cl_2$ 为 C_{2h}，分子平面为 σ_h，垂直 σ_h 过二 C 连线中点的直线为 C_2。

(4) S_n，只有一根 n 度转动反映轴，n 为偶。n 为奇归入 C_{nh} 类。$S_2=i$，如图 3.6.1(f)，通过两个 C 的直线为 C_2，过中心点 i 与 C_2 垂直的平面为 σ_h，显然它对 i

变换对称。

(5) D_n,是二面体群,除一根 n 度转动对称轴 C_n 外,还有垂直于它且互成等夹角的 n 根二度转动对称轴 C_2,$D_1 = C_2$,只有一根二度对称轴,归到 C_n 群,D_2 实际上是三根互相垂直的二度轴,如局部旋转型乙烯分子 C_2H_4,见图 3.6.1(g),通过二 C 的是一根 C_2,另二根在垂直于它的平面上,且互相垂直。

(6) D_{nd},除有 D_n 对称性外,还有 n 个通过 C_n 轴而等分相邻 C_2 轴夹角的对称平面 σ_d。丙二烯分子 H_2C-C-CH_2 属 D_{2d},如图(h)。通过三个 C 的直线为 C_2',也为 S_4,通过它和各 1 个 CH_2 的两个互相垂直的平面为 σ_d,另有二根 C_2 轴垂直于 S_4,并互相垂直。反式乙烷 C_2H_6 属 D_{3d},如图 3.6.1(i)。通过二个 C 的直线为 C_3,也为 S_6,通过它有三个互相成等夹角的 σ_d 平面,另有三根 C_3 轴过中心点。

(7) D_{nh},除有 D_n 对称性外,还有一个垂直于 C_n 轴的对称平面 σ_h 及 n 个通过 C_n 和一根 C_2 轴的对称平面 σ。如平面乙烯分子 C_2H_4 属 D_{2h},见图 3.6.1(j),三根 C_2 轴是图上二虚线及过 i 垂直平面的线,有三个垂直于它们的 σ 平面。平面分子 BF_3 属 D_{3h},见图 3.6.1(k),有一根垂直分子平面即 σ_h 平面的 C_3 轴和三根 C_2 轴,还有三个分别通过 C_3 和 1 根 C_2 轴的 σ 平面。平面苯 C_6H_6 属 D_{6h},见图 3.6.1(l),分子平面为 σ_h,垂直它有 C_6 轴,σ_h 面上有六根 C_2 轴,过每根 C_2 轴且垂直于 σ_h 面有六个 σ 平面。所有对称线形分子如 CO_2,N_2O,C_2H_2,H_2 都属 $D_{\infty h}$,见图 3.6.1(m)。

(8) T,四面体群,有三根互相垂直的二度轴和四根三度轴,各二度轴平分每两根三度轴的夹角。

(9) T_d,除有 T 对称性外,还有六个通过每对三度轴的对称平面 σ_d 及连带的对称元素。正四面体分子如 CH_4, CCl_4,P_4 属 T_d,见图 3.6.1(n),四个 H 在四角形成正四面体,C 在中心质心处,四根三度轴通过 C 与某一个 H,三根二度轴平分二根三度轴,四个三度轴每二个排列组合成共有六对对称平面。

(10) T_h,除有 T 对称性外,还有对称中心。

(11) O,八面体群,有三根互相垂直的四度轴和四根三度轴,各三度轴与四度轴成相等夹角。

(12) O_h,除 O 对称性外,还有一个对称中心。正八面体 SF_6 和正立方体属 O_h,见图 3.6.1(o),S 在中心,六个 F 在四周等距排列在 x、y、z 轴正反方向上形成正八面体,三根四度轴即为 x、y、z 轴,穿过 S 和两个相对的 F。

(13) I,二十面体群,有六根五度轴,十根三度轴和十五根二度轴。

(14) I_h,除有 I 对称性外,还有对称中心。由正三边形组成的正二十面体和正五边形组成的正十二面体属这类,由 20 个六边形环和 12 个五边形环组成的 32

面体 C_{60}也属 I_h。

三、分子电子态和轨道的点群表示

群论能把分子在外形上具有对称性这一表面现象，与分子的各种内在性质联系起来。如电子态的分类，能级简并情况，光谱选择定律的确定，矩阵元的计算，不可约表示基函数的构成等。

在用 LCAO 方法求近似能级和波函数时就会遇到以原子轨道或分子轨道作为函数组分的各种向量，数学上每一对称操作作用到一个向量会衍生出矩阵表示，一个点群的所有对称操作产生的矩阵若满足点群的条件时，称它们为点群的表示，被作用的向量称为该表示的基。一个点群的可约表示可以有很多，但通过选择基得到的不可约表示的个数和维数是一定的，在分子物理中本征函数是不可约表示的基。这些点群不可约表示给出对波函数与能级的种种制约关系，使分子的结构和性质的关系得到合理的解释。

多原子分子的能级结构的电子态或分子轨道一般用点群对称性的不可约表示来描述，如表 3.6.1 所示。大写字母 A、B、E、T 表示电子态，小写字母表示分子轨道。A 和 B 表示一维组态；E 表示二维组态，有二重简并态，在线形分子中即为 Π、Δ、…；T 表示三维组态，即有三重简并态。也即能级的简并度等于不可约表示的维

表 3.6.1 常用的分子点群及其表示

群	表 示	例 子
C_1	A	无对称性
$C_s(C_{1v},C_{1h})$	A′A″	HCO，HNO
C_2	AB	H_2O_2
C_3	AE	
C_{2h}	$A_gA_uB_gB_u$	$C_2H_2Cl_2$
C_{2v}	$A_1A_2B_1B_2$	H_2O，NO，SO_2
C_{3v}	A_1A_2E	NH_3，PCl_3，CH_3Cl
D_2	$A_1B_1B_2B_3$	
D_{2h}	$A_gA_uB_{1g}B_{1u}B_{2g}B_{2u}B_{3g}B_{3u}$	C_2H_4
D_3	A_1A_2E	
D_{3h}	$A'_1A''_1A'_2A''_2E'E''$	BF_3，CH_3
D_{6h}	$A_{1g}A_{1u}A_{2g}A_{2u}B_{1g}B_{1u}B_{2g}B_{2u}E_{1g}E_{1u}E_{2g}E_{2u}$	C_6H_6
O_h	$A_{1g}A_{1u}A_{2g}A_{2u}E_gE_uT_{1g}T_{1u}T_{2g}T_{2u}$	SF_6
T_d	$A_1A_2ET_1T_2$	CH_4，CCl_4，P_4
$C_{\infty v}$	$\Sigma^+(A_1)\Sigma^-(A_2)\Pi(E_1)\Delta(E_2)\Phi(E_3)\cdots$	CO
$D_{\infty h}$	$\Sigma_g^+\Sigma_u^+\Sigma_g^-\Sigma_u^-\Pi_g\Pi_u\Delta_g\Delta_u\cdots$	H_2，CO_2，N_2O，C_2H_2

数。A,B 区别在于 A 表示 C_n 或 D_n 群的转动对称轴操作 C_n 是对称的组态,或 D_n 的同构群中对应操作是对称的组态,B 表示反对称组态。A,B 的下标 1 或 2 分别表示此组态关于绕 D_n 群中与主对称轴垂直的一根二度轴的操作 C_2 是对称的或反对称的,或表示关于 D_n 的同构群 C_{nv} 内的操作 σ_v 是对称的或反对称的组态。下标 g 和 u 分别表示对反演操作 i 对称的或反对称的组态。′或″分别表示关于操作 σ_h 为对称的或反对称的组态。例如,属于 C_{2v} 群的分子,电子态可用 A_1、A_2、B_1 和 B_2 表示,分子轨道可用 a_1、a_2、b_1 和 b_2 表示。

§ 3.7　多原子分子的转动和振动结构

一、多原子分子的转动态[6]

作为三维空间的多原子分子的转动,可以近似地看作刚体的转动,这种转动可以分解为绕三根互相垂直的交于分子的质量中心的各有确定转动惯量值的主轴的转动,相应的转动惯量称为主转动惯量 I_i。如果沿相应各轴描出 $1/\sqrt{I_i}$,可以得到一个椭球,称为惯量椭球。这个椭球的三个轴就是惯量主轴。根据分子的这三个主转动惯量的不同可以把分子分成三类:

(1)不对称陀螺

$$I_a \neq I_b \neq I_c \tag{3.7.1}$$

(2)球陀螺

$$I_a = I_b = I_c \tag{3.7.2}$$

(3)对称陀螺,有两个转动惯量相等,如 $I_a = I_b$。分三种:

(a)扁对称陀螺　　$I_a = I_b < I_c$　　(3.7.3)

(b)长对称陀螺　　$I_a = I_b > I_c$　　(3.7.4)

(c)线形分子　　$I_a = I_b \gg I_c \approx 0$　　(3.7.5)

一般情况下找惯量主轴在数学上是比较繁杂的,但对有对称性的分子由分子的对称性能较容易找出惯量主轴。如最高次 n 的转动对称轴 C_n($n \geqslant 2$)必是分子的一个惯量主轴,当然反过来不一定对,主轴不一定是对称轴。当分子有一个 C_n($n \geqslant 2$)轴,此时垂直于主轴的平面 σ_h 与惯量椭球的相交截面是一个椭圆。对于 $n = 2$ 的 C_2 操作,转 180°,椭圆位置不变,但对于 $n \geqslant 3$ 的 C_n 操作,不是转 180°,C_n 操作将使椭圆变到与原来不等价的位置。只有在截面是一个圆才会变到等价位置,因而惯量椭球是一个回转椭球,即分子是有两个半轴相等的对称陀螺分子,有两个主转动惯量相同,如 $I_a = I_b$。因此具有一个 $n \geqslant 3$ 的 C_n 轴的分子必是一个对称陀螺分子。当分子具有两个或两个以上的 $n \geqslant 3$ 的 C_n 轴时,惯量椭球必是一个

球，$I_a = I_b = I_c$，因而是球陀螺分子。另外，如果分子具有对称中心 i（即有反演操作），它必是分子的质心，且是三个主轴的交点。

四面体群 T、T_d 和 T_h 有四个 C_3 轴，八面体群 O 和 O_h 有三个 C_4 轴和四个 C_3 轴，二十面体群 I 和 I_h 有六个 C_5 轴和十个 C_3 轴，它们都属于球陀螺，例如，CH_4、CCl_4、SF_6 等分子是球陀螺分子，CH_4 的一个主轴是质心到 C 原子连线，其他两个主轴通过质心与它垂直，$I_a = I_b = I_c$。

当 $n \geqslant 3$ 时，二面体群 D_n、D_{nd}、D_{nh} 和循环群 C_n、C_{nv}、C_{nh} 是对称陀螺。例如，苯 C_6H_6 是平面分子 D_{6h} 群，如图 3.6.1(l)，有一根 C_6 轴垂直于分子平面，绕其转动的转动惯量 I_c 最大，围绕分子平面内过中心的两个互相垂直转轴的转动惯量相等，$I_a = I_b$，为扁对称陀螺。NH_3 属 C_{3v} 群，由图 3.6.1(d)可见，通过质心和 N 原子的轴为 C_3 轴，绕其转动的转动惯量 I_c 最小，另两个 $I_a = I_b$，是长对称陀螺。

所有 C_2、C_{2v}、C_{2h}、D_2、D_{2d}、D_{2h} 群只有二度转动对称轴，为不对称陀螺。例如，H_2O 属 C_{2v} 群，由图 3.6.1(c)可见，通过质心与 O 连线的 C_2 轴的转动惯量最小，两个 H 原子到 σ_{zx} 面内转轴 a 的距离比到 σ_{yz} 面内转轴 c 的距离小，参见图 3.7.1。因此在 σ_{zx} 面的转轴的转动惯量其次，在 σ_{yz} 面的最大。

现在来求多原子分子的转动能量。线形多原子分子的各原子排成一直线，电子基态中绕核轴的角动量为零，像双原子分子一样是简单的一维转子，转动光谱和转动能级也相似，转动能级的能量为：

$$E_J = hcBJ(J+1) - hcD_J J^2 (J+1)^2 + \cdots, \quad J = 0,1,2,\cdots \tag{3.7.6}$$

转动惯量可由 $I_B = h/(8\pi^2 cB)$ 求出，但核间距不能从 $I_B = \sum m_i r_i^2$ 求出，因为不同的原子排列可以有完全相同的 I_B，这还需要参考别的数据。这里 B 是转动常数，D_J 是考虑非刚性转子的离心畸变常数，均与各个振动态有关。

非中心对称的线形分子的统计权重为 $2J+1$，中心对称的线形分子类似同核双原子分子，由于交换对称性要求，它们的转动能级的统计权重受核自旋的影响。如果分子中除对称中心上可能有的原子核外，所有原子核的自旋为零，则相邻转动能级中交替地有一能级不存在。例如，$C^{16}O_2$ 分子中 ^{16}O 的 $I = 0$，电子态为 Σ_g^+，奇数 J 转动能级不存在。如对称中心两边的一对或几对核有一种核自旋 $I \neq 0$，则所有能级都存在。

通常属于 $C_{\infty v}$ 群的非中心对称线形分子有电偶极矩，是极性分子，而属于 $D_{\infty h}$ 群的具有中心对称的线形分子没有永久电偶极矩，是非极性分子。这可以这样理解：对有中心对称的线形分子，对称中心即为质心，原子核两边电子的吸引力是对称的，因而电子的分布是对称的，正负电荷的重心也重合在质心处，电偶极矩 $\mu = \sum_i q_i x_i = 0$，q 为电荷量，x 为电荷重心与质心的距离，有一正 x_i 必有一负 x_i，因

而这种非极性线形分子没有电偶极矩。非中心对称的线形分子才有偶极矩。

有永久电偶极矩的极性线形分子有偶极跃迁转动光谱，由于多原子分子质量较大，它们的光谱落在频率较小的远红外区或微波区，服从的选择定则与双原子分子相同，为 $\Delta J = \pm 1$。非极性线形分子没有纯转动光谱，只有转动拉曼光谱。

球陀螺的 $I_a = I_b = I_c = I$，它的转动能量公式与线形分子公式(3.7.6)相同。属于 T_d，O_h 群的球陀螺分子如 CH_4，几何上非常对称，也没有固有偶极矩，并且转动时也不会有极化率的变化，所以既无纯转动光谱，也无转动拉曼光谱。

现在来讨论对称陀螺分子，用 I_a 表示其两个相等的主转动惯量，I_c 表示第三个。总转动角动量 $\boldsymbol{L}$ 的平方 $L^2 = L_a^2 + L_b^2 + L_c^2$ 是量子化的，值为 $J(J+1)\hbar^2$，$\boldsymbol{L}$ 在与分子固定的坐标系的主转动轴 c 上的分量 L_c 也是量子化的，以 $K\hbar$ 表示，$K = 0, \pm 1, \cdots, \pm J$，通常 $K = \pm J$ 为简并态，取正值。分子的转动能量本征值为角动量三个分量造成的和：

$$E_{JK} = \frac{L^2 - L_c^2}{2I_a} + \frac{L_c^2}{2I_c} = \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{J(J+1)}{I_a} + \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_a}\right)K^2\right]$$

$$= hcBJ(J+1) + hc(A-B)K^2 \tag{3.7.7}$$

$B = h/(8\pi^2 cI_a)$，$A = h/(8\pi^2 cI_c)$。计及离心形变和振动的影响，则

$$E_{JK} = hc[BJ(J+1) + (A-B)K^2 - D_J J^2(J+1)^2 - D_{JK}J(J+1)K^2 - D_K K^4] \tag{3.7.8}$$

分子的转动常数 B 和 A 及离心畸变常数 D_J、D_{JK} 和 D_K 均与各个振动态有关。由公式(3.7.7)可见，对长对称陀螺，$I_a > I_c$，因而 $B < A$，同一 J 值的转动能级随 K 值增大而增高；而偏对称陀螺则相反，$I_a < I_c$，$B > A$，随 K 增大转动能量减少。

D_{nh} 群分子如 C_2H_4、BF_3、C_6H_6 是平面对称，也没有永久电偶极矩，因而没有纯转动光谱。其他对称陀螺分子有转动光谱。转动光谱的跃迁选择定则为

$$\Delta J = \pm 1, \quad \Delta K = 0 \tag{3.7.9}$$

大多数多原子分子是不对称陀螺分子，它们的 K 二重简并解除了，转动能级更复杂，不能给出一个统一的转动能级能量公式。大量的转动跃迁使光谱非常丰富，但分

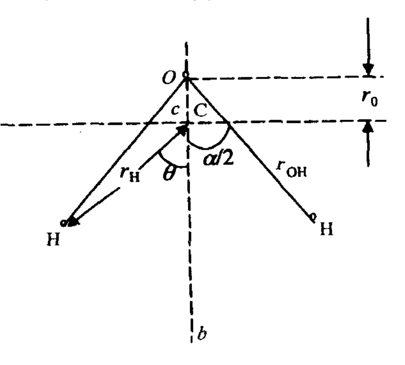


图 3.7.1 H_2O 分子的键长和键角

析更难。

由微波谱仪测纯转动光谱可以确定三个转动常数，由此可得转动惯量 I_a、I_b 和 I_c；从而可确定分子的键长和键角。如图 3.7.1，非对称陀螺分子 H_2O 的质心 C 到 O 和 H 原子的距离分别为 r_O 和 r_H，a 和 b 线表示两个转动主轴，第三个 c 轴过 C 点垂直于图面。由此可得到关系：

$$I_a = m_O r_O^2 + 2m_H(r_H\cos\theta)^2, I_b = 2m_H(r_H\sin\theta)^2,$$

$$I_c = m_O r_O^2 + 2m_H r_H^2$$

从 H_2O 分子的振动转动谱得到的转动惯量为 $I_a = 1.009\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}$，$I_b = 1.901\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}$，$I_c = 2.908\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}$。由质心定义关系 $m_O r_O = 2m_H r_H\cos\theta$，可得 $2m_H r_H^2\cos^2\theta = m_O^2 r_O^2/2m_H$，代入上述转动惯量方程，得 $r_O = 0.006\ 47\text{nm}$，$r_H = 0.089\ 8\text{nm}$，$\sin\theta = 0.840$，所以 $\theta = 57.1°$。由于键长一般是指成键原子之间的距离，这儿水分子的 O—H 键长 $r_{O-H} = (r_H^2 + r_O^2 + 2r_H r_O\cos\theta)^{1/2} = 0.093\ 5\text{nm}$，$\sin(\alpha/2) = r_H\sin\theta/r_{O-H} = 0.807$，由于键角一般是指成键原子中心联线之间的夹角，这儿水分子的两个 O—H 键的键角 $\alpha = 107.6°$。

二、多原子分子的振动态[1]

一个由 N 个原子组成的分子有 $3N$ 个自由度，其中有 3 个是分子的整体平动，对非线形分子有 3 个转动自由度，而线形分子只有两个垂直分子轴的转动自由度，因此整个分子的振动自由度是 $3N-6$（或线形分子的 $3N-5$）。例如双原子分子有 $3\times2-5=1$ 个振动自由度，即两原子核之间相对振动。线形三原子分子有 $3\times3-5=4$ 个振动自由度，非线形分子只有 3 个振动自由度。

在简谐振动近似下，分子的各个核以相同的位相和频率进行的振动称为简正振动，每一个简正振动称为一个模式，不同的简正振动对应不同的振动频率，简正振动的模式数目等于分子的振动自由度数目。当然在某些有对称性的分子中，可能出现 d 个振动模对应同一简正振动频率的情况，称为 d 重简并振动。

现举两个例子来详细讨论。CO_2 是线形对称三原子分子，有 4 个振动自由度。它的 4 种简正振动模式如图 3.7.2，(a)是线内对称伸缩振动，它对绕过 C 原子且垂直于 O－C－O 直线的轴旋转 π 角是对称的；(b)是线内反对称伸缩振动，它对绕上述轴旋转是反对称的；(c)和(d)是弯曲振动，一个沿 x 轴方向，一个沿 y 轴方向，两者绕 z 轴旋转 $\pi/2$ 是对称的，两者振动频率相同，是二重简并振动。(a)振动不改变分子偶极矩，仍为 0，因此没有红外振动谱，仅有拉曼谱，这一点与双原子分子相同。(b)、(c)和(d)有红外振动谱，这一点与双原子分子不同，因为双原子分子只有一种振动方式(a)。从实验谱给出 $\tilde{\nu}_1 = 1285.8\text{cm}^{-1}$，$\tilde{\nu}_2 = 2350.1\text{cm}^{-1}$，$\tilde{\nu}_3 = \tilde{\nu}_4 = 677.5\text{cm}^{-1}$。

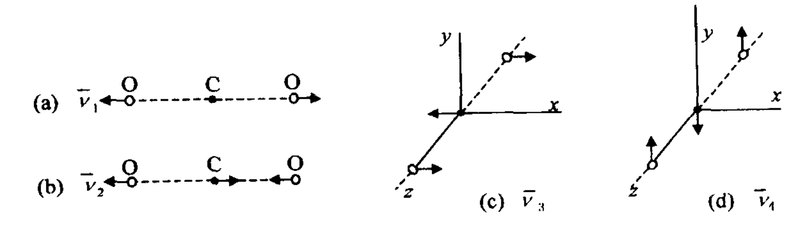


图 3.7.2 CO_2 分子的简正振动模式

H_2O 属 C_{2v}群对称性,是非线形对称三原子分子,有 3 个振动自由度。它的 3 种简正振动模式如图 3.7.3,(a)和(b)相对于 σ_x, σ_y 面的反映操作是对称的,对绕 C_2 轴旋转 π 角也是对称的,(a)是对称伸缩振动,(b)是对称弯曲振动;(c)对 σ_x 操作是对称的,但对 σ_y 是反对称的,对绕 C_2 轴转 π 角也是反对称的,是反对称伸缩振动。实验测得 $\bar{\nu}_1 = 3600\text{cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_2 = 1595.4\text{cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_3 = 3758.35\text{cm}^{-1}$。

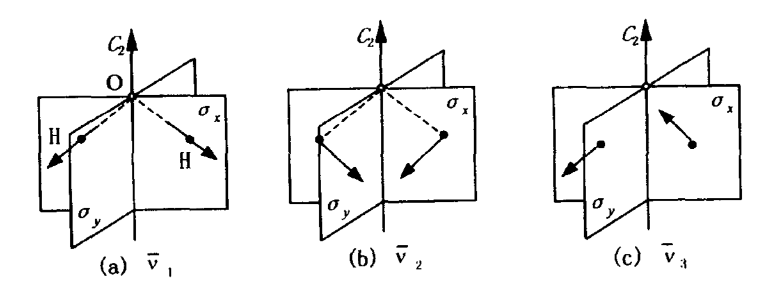


图 3.7.3 H_2O 分子的简正振动模式

知道分子的各简正频率 ν_k 后,分子的总的振动能量为

$$E_v = \sum_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k = \sum_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right) h\nu_i \tag{3.7.10}$$

$k = 1,2,\cdots,3N-6$(或 $3N-5$), $v_k = 0,1,2,\cdots$,为第 k 个振动模的振动量子数, $h\nu_k$ 是它对应的能量。第二个式子是对于简正振动有简并的情况, $h\nu_i$ 是第 i 个简正振动的能量, v_i 是它的振动量子数, d_i 是它的模式简并度。

多原子分子的振动能级用符号($v_1, v_2, \cdots, v_{3N-6}$)来表示,有时也可简写为($v_1 v_2 \cdots v_{3N-6}$)。显然有许多种组合,所有的 $v_k = 0$ 时的最低能级称为振动基态能级,或基能级,如 H_2O 分子的基能级为(0,0,0),或(000)。只有一个 $v_k = 1$ 而其他都为零的叫基频能级,如(100)、(010)、(001)。只有一个 $v_k > 1$ 而其他都为零的叫泛频能级,如 ν_1 的基频能级为(100),第一泛频能级为(200), ν_2 的第二泛频能级为

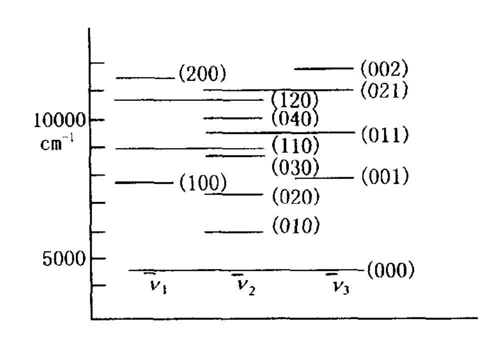


图 3.7.4　H_2O 分子的振动能级图

(030)。有几个量子数不为零的能级叫合(或组)频能级,如(110)、(121)。图 3.7.4 即为 H_2O 分子的谐振子近似振动能级图[1],能级的能量是按(3.7.10)式由基频能级能量算得。由图可见,振动基态的能量即零点振动能 $\sum_k \frac{1}{2} h\nu_k$ 相当高,H_2O 分子为 $4636cm^{-1}$。

在简谐振动近似下,在同一电子态上两个不同振动模的能级 k 和 j 之间能发生跃迁并产生红外光谱至少要满足如下选择定则

$$\begin{aligned} \Delta v_k &= \pm 1, \quad k = 1,2,\cdots,3N-6 \\ \Delta v_j &= 0, \quad j \neq k \end{aligned} \tag{3.7.11}$$

也就是要求第 k 个模式的振动量子数变化 1,其余振动量子数不变。

对于振动跃迁所产生的振动谱带,如果只涉及一个振动模式,如 H_2O 的第一个对称振动模式跃迁(200) - (000)可以写为 1_0^2 带。如果涉及两个振动模式的合频激发,如$(20n)$ - (100)振动带系,则可以写为 $1_1^2 3_0^n$ 带系。0_0^0 带是振动带系的源头,称为带源,即没有任何振动模式被激发,只有电子转动激发。

群论方法对多原子分子振动处理是很有用的,利用它可确定不同基频个数、它们的简并度、红外与拉曼光谱选择定则,可计算简正振动方式和振动频率,这儿不再讨论了。

§3.8　多原子分子的电子态结构

一、线形多原子分子的分子轨道、电子组态和电子态[1,6]

线形多原子分子具有轴对称电场,电子轨道角动量的轴向分量是守恒的,像双原子分子一样可按 $\Lambda = |M_L| = 0,1,2,3,\cdots$ 把分子轨道记为 $\sigma,\pi,\delta,\cdots$,把电子态记为 $\Sigma^+,\Sigma^-,\Pi,\Delta,\cdots$。一般的非对称线形多原子分子和异核双原子分子属于 $C_{\infty v}$ 群,就用这些符号表示。至于有对称中心的线形分子的电子态还有 g,u 对称之分,这类分子的电子轨道符号用 $\sigma_g,\sigma_u,\pi_g,\pi_u,\cdots$ 等表示。这类分子属于 $D_{\infty h}$ 群。对某种分子,同一种轨道可能出现若干次,在轨道符号前加数字以表示能量的高低,$1\sigma_g$ 代表能量最低的 σ_g 轨道,2 代表次低的那种轨道。

由群对称性可以推得组成分子的原子轨道所能给出的上述分子轨道种类,例

如,有对称中心的三原子分子 XY_2 的 X 原子的 ns 轨道给出的分子轨道为 σ_g^+,两个 Y 原子的 ns 轨道给出的分子轨道为 $\sigma_g^+ + \sigma_u^+$,X 原子的 p 轨道给出的分子轨道为 $\sigma_u^+ + \pi_u$,两个 Y 原子的 p 轨道给出的分子轨道为 $\sigma_u^+ + \sigma_g^+ + \pi_u + \pi_g$。实际的分子轨道,特别是价轨道往往是各个原子的杂化轨道线性组合而成。

像双原子分子一样,多原子分子的电子组态由分子中各电子占据的分子轨道组成,分子轨道的次序按分子的原子轨道次序 1s、2s、2p、…组合成的分子轨道相关图的顺序,考虑到泡利原理、能量最低原理和洪德规则,由低到高写出。当轨道充满电子时合成的总轨道角动量、自旋角动量和总角动量为 0,即电子态为$^1\Sigma$。因此,由电子组态合成电子态只要考虑最后未占满的电子轨道,按双原子分子的等效与非等效电子组态合成电子态的规律就行。下面举几个例子。

CH_2 的基态电子组态是$(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$,$1\sigma_g$ 是 C 的两个 1s 电子形成的满壳层非键轨道,其他三个是 C 的 2s,2p 与 H 的 1s 轨道组合成的价轨道。最外层两个等效 π 电子未满壳层,因此,按前面双原子分子电子态中等效电子的组合规则,产生的分子态谱项是$^3\Sigma_g^-$,$^1\Delta_g$ 和$^1\Sigma_g^+$,三重态$^3\Sigma_g^-$ 最低。CH_2 前两个电子激发态是$(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)(3\sigma_g)$电子组态中未满的非等效电子组成的$^3\Pi_u$ 和$^1\Pi_u$,以及$(1\sigma_g)^2(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)(1\pi_u)^3$ 组成的$^3\Pi_g$ 和$^1\Pi_g$。

CO_2 基态电子组态是$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$,其中,$1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 是 O 的 1s 电子形成的非键芯轨道,$2\sigma_g$ 是 C 的 1s 电子形成的非键芯轨道,O 原子 Z 大,1s 电子形成的轨道在最内层。后面的是 C、O 的 2s 和 2p 电子形成的价轨道,为闭壳层,分子谱项为$^1\Sigma_g^+$。前两个电子激发态为$\cdots(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3(2\pi_u)$形成的$^3\Sigma_u^-$,$^3\Sigma_u^+$,$^3\Delta_u$,$^1\Sigma_u^-$,$^1\Sigma_u^+$ 和$^1\Delta_u$,以及$\cdots(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3(5\sigma_g)$形成的$^3\Pi_g$ 和$^1\Pi_g$。实际上激发态已是弯曲非线形,要用后面的表示法。

CO_2^+、BO_2,N_3 的基态电子组态为$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(3\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^3$,形成的分子的电子态为$^2\Pi_g$,前两个电子激发态为$\cdots(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(1\pi_u)^3(1\pi_g)^4$ 形成的$^2\Pi_u$ 和$\cdots(4\sigma_g)^2(3\sigma_u)(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$ 形成的$^2\Sigma_u^+$。

多原子分子的电子态次序表示法与双原子分子类似,只是字母上面加一波纹号,即 $\tilde{X}$ 表示电子基态,$\tilde{A}$,$\tilde{B}$,$\tilde{a}$,$\tilde{b}$,…表示激发态。加 ~ 号是为避免与对称组态符号混淆。

线形多原子分子的跃迁选择定则与双原子分子相同。例如,CO_2^+ 的基态到上述两个激发态的跃迁是允许的,但两个激发态之间跃迁禁戒(u↔u 禁戒),也即有 $\tilde{A}^2\Pi_u \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$(350nm)和 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+ \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_g$(290nm)。

C_2H_2(乙炔)也是具有对称中心的线形分子,基态电子组态按同核双原子分子轨道相关图为$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$。其中,$1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 是两个 C 的

1s 电子形成的非键芯轨道，其余的是 C 的 2s、2p 和 H 的 1s 的组合价轨道。基态电子填满壳层，电子态为$^1\Sigma_g^+$，第一电子激发态是 1 个 $1\pi_u$ 电子激发到 $1\pi_g$ 轨道，形成的电子态为$^1\Sigma_u^+$，$^1\Sigma_u^-$，$^3\Sigma_u^+$，$^3\Sigma_u^-$，$^1\Delta_u$ 和$^3\Delta_u$。

至于不具有对称中心的线形分子 XYZ，不存在 g、u 对称性，因此，分子轨道只有 $\sigma,\pi,\delta,\cdots$之分。例如，HCN 分子的基态电子组态为$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4$，其中，$1\sigma$ 和 2σ 是 N 和 C 原子的 1s 电子形成的非键芯轨道，其余的是 10 个价电子形成的组合价轨道，形成的分子电子态为$^1\Sigma^+$。最低的激发组态为$\cdots(5\sigma)^2(1\pi)^3(2\pi)^1$，给出的电子态为$^1\Sigma^+$，$^1\Sigma^-$，$^1\Delta$，$^3\Sigma^+$，$^3\Sigma^-$ 和$^3\Delta$，按选择定则，$\Delta S=0$，$\Delta\Lambda=0,\pm1$，只有$^1\Sigma^+$ 态到基态$^1\Sigma^+$ 的跃迁是允许的，实验上得到的一个强吸收带系 135 ~ 150nm 即对应这一允许跃迁。

二、非线形多原子分子的分子轨道、电子组态和电子态[1,6]

非线形多原子分子不能用一个量子数来标记电子态。由于对称操作是与哈密顿量可对易的，因此，具有某种对称性的非线形分子可用表 3.6.1 所给的分子所属点群的不可约表象来把电子态和轨道分类。例如，H_2O 分子（XY_2）是 C_{2v} 群分子，将坐标原点选在氧原子上，z 轴平分键角，xz 为分子平面，yz 与之垂直，如图 3.6.1(c)，C_2 代表绕 z 轴旋转 180°的对称操作，σ_{xz} 与 σ_{yz} 代表 xz 与 yz 平面的反映。C_{2v} 群有四种表象 A_1,A_2,B_1,B_2，我们把电子态记为 A_1,A_2,B_1,B_2，分子轨道记为 a_1,a_2,b_1,b_2。每个轨道可占有两个电子，原来分离 X 原子的 s 轨道变成分子的 a_1 轨道，二个 Y 原子的 s 轨道组合成 a_1,b_2 轨道，X 原子的 p_x,p_y 和 p_z 轨道分属于三个轨道 b_1,b_2 和 a_1，二个 Y 原子的 p 轨道变成 a_1,a_1,b_2,b_2,b_1,a_2 六个轨道，X 原子的 d 轨道分裂成五个轨道 a_1,a_1,a_2,b_1,b_2。实际上，不同 s、p 轨道之间还有组合和杂化，更复杂。像线形分子一样，轨道符号前加数字以表示能量的高低。

非线形多原子分子的电子组态也像线形多原子分子一样，由分子中电子占据的各分子轨道按分子轨道相关图的顺序，并考虑到泡利原理、能量最低原理和洪德规则，由低到高写出。

多原子分子轨道之间的能量间隔也像双原子分子的轨道相关图一样，随原子之间距离变化（由联合原子到分离原子）而变化。对于非线形弯曲分子，能量间隔还与分子的键角有关，这种轨道相关图称为沃尔什（Walsh）图，如图 3.8.1 所示，上图为 XO_2 分子的键角∠OXO 从 90°变化到 180°（线形），下左图为 XH_3 分子的键角∠HXH 从 90°（C_{3v} 群，锥形）变化到 120°（D_{3h} 群，平面），右图为 HYZ 分子的键角∠YHZ 从 90°变化到 180°。

现在来看如何由分子的电子组态形成电子态。非简并轨道 a、b 可容纳二个电子，简并 e 轨道可容纳 4 个电子，简并 t 轨道可容纳 6 个电子。当轨道充满电子

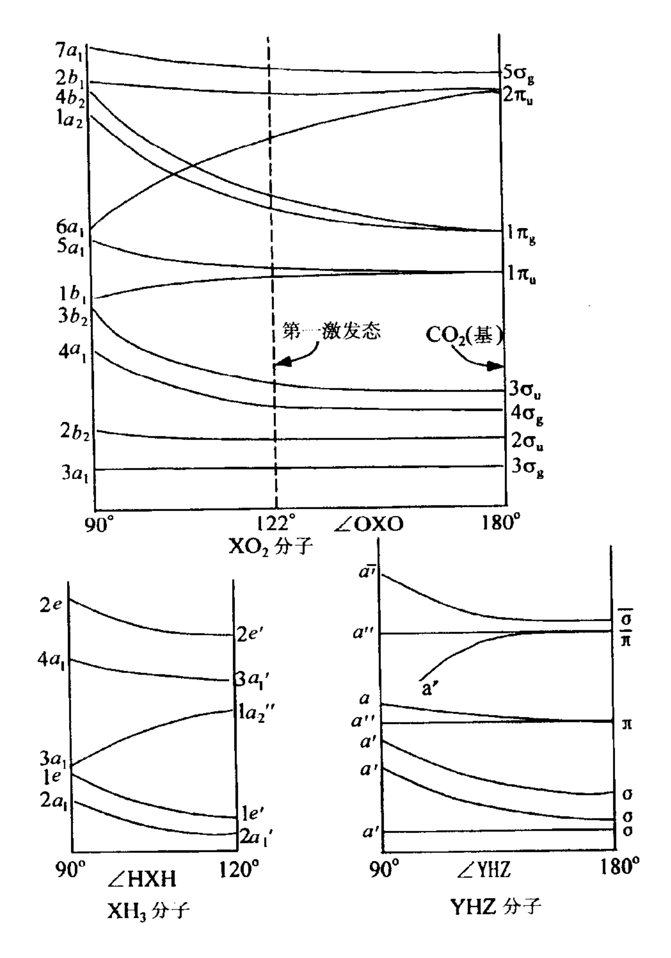


图 3.8.1　某些分子的沃尔什图

时，各个电子的自旋相反，总轨道角动量、总自旋角动量和总角动量为 0，电子态为单重态$^1A_1$，如 $a_1{}^2$，b_2^2，e^4，t^6 均形成电子态$^1A_1$，它们对分子的电子态没有贡献，不用考虑。分子的电子态仅考虑满壳层外的那些轨道电子的贡献。轨道上填充单个电子则变为二重态，如 a_1 形成$^2A_1$，b_2 形成$^2B_2$，e 和 e^3 形成^2E。两个非等效电子形成自旋反平行的单态和平行的三态，如 a_1a_1 形成$^1A_1$ 和$^3A_1$，a_1a_2 形成$^1A_2$ 和$^3A_2$。下标 1 和 2 代表对称和反对称，前面已给出定义，它们的组合为反对称 2，1 和 1 组合与 2 和 2 组合均为对称的 1。a 和 b 代表对称和反对称，它们的组合形成反对称的 B，a 和 a 组合与 b 和 b 组合均为对称的 A。a_1e 形成^1E 和^3E，ee 形成$^{1,3}A_1$、$^{1,3}A_2$ 和$^{1,3}E$，均由群表示的直积确定。某些常用的电子组态形成的分子态见表 3.8.1 和表 3.8.2，分等效与非等效电子。

由表上可以看到，由等效电子形成的分子电子态数目比由非等效电子形成的少，这是由泡利原理限制的。例如，由两个非等效电子占据的非简并轨道 a_1a_1 可以形成自旋反平行的单态 $^1A_1$ 和平行的三态 $^3A_1$，但两个等效电子组态 $a_1{}^2$ 则只能形成自旋反平行的单态 $^1A_1$。对于双重简并 e 轨道，两个电子进入则可以是反平行或平行自旋，因而可以是单重态或三重态。但平行自旋的自旋波函数为对称的，轨道波函数必为反对称的，有 $^3A_2$，反平行自旋的自旋波函数为反对称的，必有对称的 $^1A_1$ 和 ^1E，因此，电子组态 e^2 只能形成 $^1A_1$、^1E 和 $^3A_2$。

非线形多原子分子的电子跃迁选择定则决定于电偶极跃迁矩不为零的条件，这可以由群的对称性对波函数的要求得到。除要求 $\Delta S=0$ 外，比较复杂，不同群不一样，如下述跃迁为禁戒的：$A_1 \to A_2$，$B_1 \to B_2$，$A'_1, A'_2 \to A'_1, A'_2$，$A'_1 \to A''_1$，$A'_2 \to A''_2$。

表 3.8.1 非等效电子产生的多原子分子电子态

电子组态	a_1a_1 a_2a_2	a_1a_2 b_1b_2	a_1b_2 a_2b_1	a_1b_1 b_2b_2	$a'a''$	a_1e	ee	a''_2e'	$e'e''$	$a''_1e'e''$	t_1
电子态	$^1A_1$ $^3A_1$	$^1A_2$ $^3A_2$	$^1B_2$ $^3B_2$	$^1B_1$ $^3B_1$	$^1A''$ $^3A''$	^1E ^3E	$^1A_1, {}^1A_2$ $^1E, {}^3A_1$ $^3A_2, {}^3E$	$^1E''$ $^3E''$	$^1A''_1, {}^1A''_2$ $^1E'', {}^3A''_1$ $^3A''_2, {}^3E''$	$^2A'_1(2), {}^4A'_1$ $^2A'_2(2), {}^4A'_2$ $^2E'(2), {}^4E'$	$^2T_1$

表 3.8.2 等效电子产生的多原子分子电子态

电子组态	a_1	a_2	a_1^2 a_2^2	b_1^2 b_2^2	e e^3	e^2	e^4	e' e'^3	e'^2 e''^2	e'^4 e''^4	e'' e''^3	t_1 t_1^5	t_1^6	$t_1{}^2, t_1{}^4$ t_2^2, t_2^4
电子态	$^2A_1$	$^2A_2$	$^1A_1$	$^1A_1$	^2E	$^1A_1, {}^1E$ $^3A_2$	$^1A_1$	$^2E'$	$^1A'_1, {}^1E'$ $^3A'_2$	$^1A'_1$	$^2E''$	$^2T_1$	$^1A_1$	$^1A_1, {}^1E$ $^1T_2, {}^3T_1$

下面举几个例子。

平面型的 C_{2v} 分子 H_2O 存在分子轨道 a_1、a_2、b_1 和 b_2。O 的 1s 内层电子形成 $1a_1$ 非键轨道。O 的 2s 和 $2p_z$ 形成杂化轨道 a_1 和 a'_1，其中 a_1 形成不成键的孤对轨道 $3a_1$，a'_1 轨道与两个 H 的 1s 组合成的 a_1 轨道再组合成 $2a_1$ 成键轨道和 $4a_1$ 反键轨道。O 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 组合成的 b_2 轨道与两个 H 的 1s 组合成的 b_2 轨道再组合成 $1b_2$ 成键轨道和 $2b_2$ 反键轨道，$1b_1$ 为 O 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 组合的另一轨道 b_1 形成的孤对轨道。电子占据 $1a_1$、$2a_1$、$1b_2$、$3a_1$ 和 $1b_1$ 轨道，为满壳层，基态电子组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2(4a_1)^0(2b_2)^0$，电子态是 $^1A_1$。图 3.8.2 是 H_2O 的能级图。H_2O 的第一电子激发组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)(4a_1)$，1 个电子由 $1b_1$ 跃迁到 $4a_1$ 轨道，它的 $1b_1$ 和 $4a_1$ 轨道均未占满，电子态谱项由表

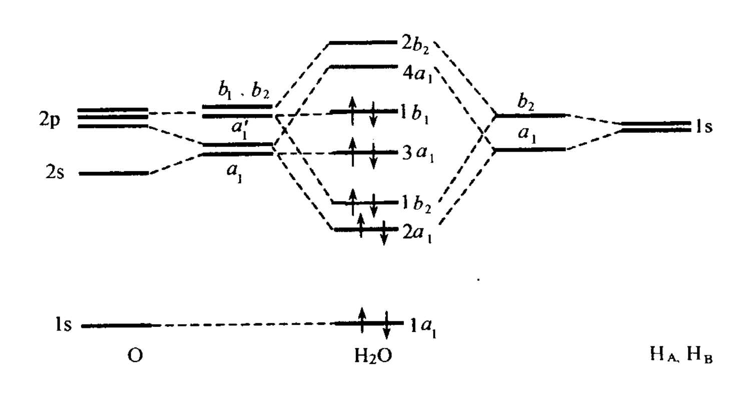


图 3.8.2 水分子的能级图[14]

为$^3B_1$和$^1B_1$。$^3B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$是禁戒的,允许跃迁为$\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$。

CO_2分子有22个电子,其中16个价电子,基态为线形,第一激发态已是弯曲非线形,由上面的沃尔什图知电子组态为$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(3b_2)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(1a_2)^2(4b_2)^1(6a_1)^1$。O的1s形成$1a_1$和$1b_2$,C的1s形成$2a_1$,其他轨道是O和C的2s和2p组合形成的,O的2s主要形成$3a_1$和$2b_2$,C的2s主要形成$4a_1$。未占满轨道是$6a_1$和$4b_2$,形成$^1B_2$和$^3B_2$电子态。$^3B_2 \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$是禁戒的,实验给出在134nm处存在强吸收允许跃迁$\tilde{A}^1B_2 \leftarrow \tilde{X}^1\Sigma_g^+$,测到$\tilde{A}^1B_2$电子态分子的键角(弯曲)为122°,如图3.8.1上图所示。

NO_2分子有23个电子,其中17个价电子,基态电子组态为$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(2b_2)^2(4a_1)^2(3b_2)^2(1b_1)^2(5a_1)^2(1a_2)^2(4b_2)^2(6a_1)^1(2b_1)^0(7a_1)^0(5b_2)^0$,因此,电子态为$^2A_1$。由上面沃尔什图,第一电子激发态应是$\cdots(1a_2)^2(4b_2)^2(2b_1)^1$,即电子从$6a_1$跃迁到$2b_1$轨道,电子态为$^2B_1$。跃迁$^2B_1 \leftarrow \tilde{X}^2A_1$的波长是440nm。再上面两个电子激发态为电子从$4b_2 \rightarrow 6a_1$的$\cdots(1a_2)^2(4b_2)^1(6a_1)^2$和$1a_2 \rightarrow 6a_1$的$\cdots(1a_2)^1(4b_2)^2(6a_1)^2$,电子态分别为$^2B_2$和$^2A_2$,$^2A_2 \leftarrow \tilde{X}^2A_1$是禁戒的,$\tilde{A}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2A_1$跃迁的波长是250nm。

属于C_s点群的HYZ分子只有一个对称平面,表象为A'和A'',因此存在轨道a'、a''和电子态A'和A''。分子内壳层是Y和Z原子的1s轨道形成的2个分子a'轨道,Y和Z的2s和H的1s又给出3个a'轨道,Y和Z的平面外分量$2p_z$给出两个a''轨道,平面内分量$2p_x$、$2p_y$给出4个a'轨道。例如HNO分子有12个价电子,由沃尔什图3.8.1,基态电子组态为$(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(1a'')^2(6a')^2(7a')^2(2a'')^0$,电子态为$^1A'$,第一电子激发组态为$\cdots(7a')^1(2a'')^1$,电子态

为$^1A''$、$^3A''$,$^3A''\leftarrow\tilde{X}^1A'$是禁戒的,$\tilde{A}^1A''\leftarrow\tilde{X}^1A'$跃迁产生 760nm 的光谱。

前面给出的分子 HCN,在基态是线形,实际上第一激发态已不是线形分子,键角 125°,电子组态为$(1a')^2(2a')^2(3a')^2(4a')^2(5a')^2(1a'')^1(6a')^2(7a')^1$,电子态为$^1A''$和$^3A''$,前述强吸收带对应的应是 $\tilde{A}^1A''\leftarrow\tilde{X}'\Sigma^+$ 跃迁。

注意,有的分子在基态是弯曲的,但到激发态反而变成线形的了。如自由基 NH_2 基态键角 103°23′,第一激发态为线形。HCO 基态键角 124.95°,第一激发态变为 180°。

具有 E 表象的点群分子的 e 轨道是二重简并的,最多可容纳 4 个电子。处于简并轨道上的几个电子由于泡利原理限制,有些电子态不能存在。如 C_{3v} 点群分子的 ee 电子,如是非等效电子,可产生的电子态是$^1A_1$、$^1A_2$、^1E、$^3A_1$、$^3A_2$、^3E,但若是等效电子组态 e^2,则只能产生电子态$^1A_1$、^1E 和$^3A_2$。D_{3h} 群中 e'^2 只能产生$^1A'_1$、$^1E'$和$^3A'_2$。三个等效电子 e^3 等同一个电子,产生^2E 态。

例如,C_{3v}群的 NH_3 分子的表象为 A_1、A_2 和 E,存在轨道 a_1、a_2 和 e。它有 10 个电子,基态电子组态为$(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$,N 的 1s 电子形成 $1a_1$ 轨道,N 的 2s 和 $2p_z$ 组合成 sp 杂化轨道 a_1 和 a'_1,其中 a_1 形成 $3a_1$ 孤对电子轨道,a'_1 与 3 个 H 原子的 1s 组合成的 a_1 轨道再组合成 $2a_1$ 成键轨道和 $4a_1$ 反键轨道。N 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道组合成的杂化轨道 e 与 3 个 H 的 1s 组合成的 e 轨道再组合成二重简并 1e 成键轨道和 2e 反键轨道。电子占据 $1a_1$、$2a_1$、1e 和 $3a_1$ 轨道,是满壳层,电子态是$^1A_1$,见图 3.8.3。三个价轨道的能量分别是 −31.3、−17.1 和 −11.6eV,与光电子能谱给出的电离能数据 27.0、15.0 和 10.2eV 相近。

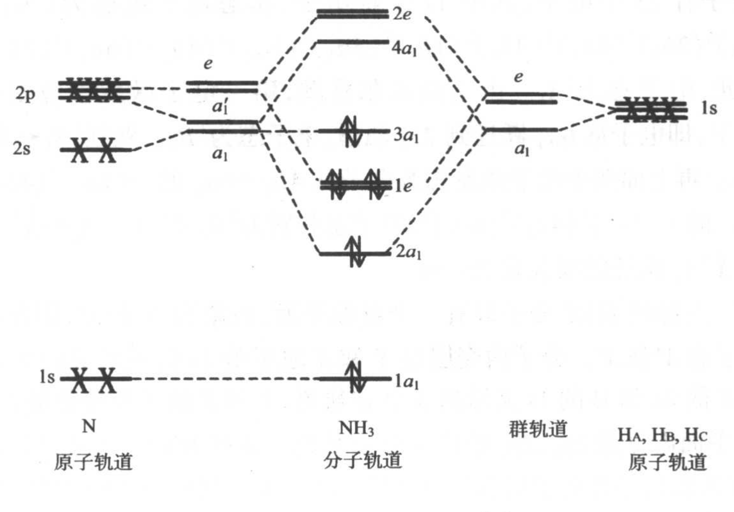


图 3.8.3　NH_3 分子能级[14]

下面再从波函数和电子云的观点来讨论 NH_3 分子的形成。在形成的 4 个占据的分子价轨道中，$3a_1$ 由 N 原子的两个孤对电子占满，不参与成键，其上的孤对电子只受 N 核的作用，应较多地分布在 N 核周围，$3a_1$ 杂化轨道含有较多的 s 轨道成分，p 轨道成分较少。而与 H 原子成键的另外三个轨道($2a_1$ 和 1e)则含有较多的 p 轨道成分和较少的 s 轨道成分，因而性质更接近 p 轨道。像第二章 N 原子所述，N 的外层 3 个 2p 电子根据洪德定则，分别处在 $2p_x$、$2p_y$ 和 $2p_z$ 三个态中，图 3.8.4[23]左图中白色棒槌形即表示 N 原子的三个 2p 波函数分别沿 x、y 和 z 轴方向。本来波函数应画成图 2.2.6 那样的双球形，这儿为显示清楚而画成 6 个棒槌形。在形成分子时，三个 H 原子的 1s 电子波函数就与 N 原子的一个 2p 态波函数分别在 x、y 和 z 轴方向叠加增强，成为两个原子共享的电子而构成共价键。右图是形成分子后的电子云图。当 2p 态的双球形分布中的一边与 1s 态叠加时，另外一边的数值明显缩小。此外，由于电子间的排斥作用而使波函数更向外分开一些，从而使三个共价键的夹角也由原来的 90°扩大到 107.3°，这与图 3.6.1(d)是一致的。

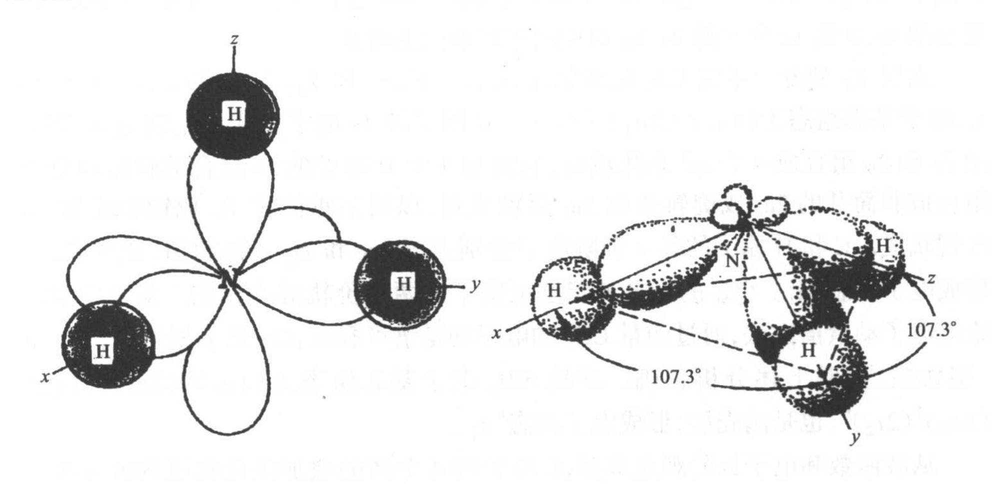


图 3.8.4 NH_3 分子的成键波函数和电子云

平面型的 D_{3h} 分子 CH_3 存在分子轨道 a'_1、a''_1、a'_2、a''_2、e' 和 e''。它有 9 个电子，基态电子组态为 $(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^4(1a''_2)^1$，C 的 1s 和 2s 分别形成 $1a'_1$ 和 $2a'_1$ 轨道，分子的电子态谱项为 $^2A''_2$。前两个激发电子组态为 $(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^3(1a''_2)^2$ 和 $(1a'_1)^2(2a'_1)^2(1e')^4(3a'_1)^1$，电子态分别为 $^2E'$ 和 $^2A'_1$。

BF_3 分子有 32 个电子，基态电子组态为 $(1a'_1)^2(1e')^4(2a'_1)^2(3a'_1)^2(2e')^4(4a'_1)^2(3e')^4(1a''_2)^2(4e')^4(1e'')^4(1a'_2)^2$。即 6 个 F 的 1s 电子形成 $1a'_1$ 和 $1e'$ 芯

轨道,2 个 B 的 1s 电子形成 $2a'_1$ 芯轨道,其余是价电子轨道,是满壳层,电子基态为 $^1A'_1$。

平面型点群 D_{6h} 分子 C_6H_6 的表象很多,如表 3.6.1 所给。C_6H_6 基态的电子组态为 $(1a_{1g})^2(1b_{1u})^2(1e_{1u})^4(1e_{2g})^4(2a_{1g})^2(2e_{1u})^4(2e_{2g})^4(3a_{1g})^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3e_{1u})^4(1a_{2u})^2(3e_{2g})^4(1e_{1g})^4$,前 4 个轨道为 C 的 1s 形成,后面是 C 的 2s、2p 与 H 的 1s 组合杂化轨道。其中 C 原子的 4 个价电子 $(2s)^2(2p)^2$ 中有 3 个电子与相邻 H 和 C 的各一个电子成 σ 键,另一个与 C 的一个电子成 π 键,它们形成最外层价轨道,是满壳层,形成电子基态 $^1A_{1g}$。第一激发态为 $\cdots(1e_{1g})^3(1e_{2u})$,即一个空穴态 E_{1g} 和一电子态 E_{2u} 直接乘积,形成电子态 $^1E_{1u}$、$^1B_{2u}$、$^1B_{1u}$,其中基态 $^1A_{1g}$ 到 $^1E_{1u}$ 跃迁是允许的,到后两个是禁戒的(第二个弱禁戒)。

具有 t 表象的点群 O 和 T 型分子的 t 轨道是三重简并的,最多可容纳 6 个电子。例如,点群 O_h 型分子 SF_6 的基态电子组态为 $(1a_{1g})^2(2a_{1g})^2(1t_{1u})^6(1e_g)^4(3a_{1g})^2(2t_{1u})^6(4a_{1g})^2(3t_{1u})^6(2e_g)^4(5a_{1g})^2(4t_{1u})^6(1t_{2g})^6(3e_g)^4(1t_{2u})^6(5t_{1u})^6(1t_{1g})^6(6a_{1g})^0(6t_{1u})^0(2t_{2g})^0(4e_g)^0$,是满壳层,形成电子基态 $^1A_1$,前 6 个轨道分别是 S 的 1s,F 的 1s 和 S 的 2s、2p 内层电子形成的芯轨道。

点群 T_d 型分子甲烷 CH_4 的表象为 A_1、A_2、E、T_1 和 T_2,有轨道 a_1、a_2、e、t_1 和 t_2,电子基态组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$。C 原子的 1s 电子形成 $1a_1$ 轨道,C 原子的 2s 和 2p 组合成 4 个 sp^3 杂化轨道,它们与 4 个 H 原子的 1s 组合的轨道再分别组合成非简并的 $2a_1$ 成键轨道和 $3a_1$ 反键轨道,以及三重简并 $1t_2$ 成键轨道和 $2t_2$ 反键轨道。C 和 H 原子的各 4 个阶电子分别占据 $2a_1$ 和 $1t_2$ 成链轨道,成满壳层,形成电子基态 $^1A_1$。CH_4 的光电子能谱证实了这两个价轨道的存在。从第六章讨论的电子动量谱方法,通过测量 CH_4 的电子动量谱可看出,$1t_2$ 是 p 型轨道,$2a_1$ 是 s 型轨道,证明上述分析正确。硅烷 SiH_4 电子基态组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6(3a_1)^2(2t_2)^6$,也是满壳层,形成电子基态 $^1A_1$。

从波函数和电子云的观点来看,C 原子的 4 个新的叠加杂化轨道构成 4 对非常对称的棒槌。如果把 C 原子核放在一个正六面体的中心,则 8 个棒槌分别处在相对中心对称的两个顶点的 4 条连线的两边,在形成甲烷 CH_4 分子时,H 原子的每一个 1s 电子波函数分别与 C 原子的一条杂化轨道作增强叠加而形成共价键,使一端很大,反方向一端变小。4 个突出的大端互相成 109.5°夹角,好像 4 条腿伸出去,这与图 3.6.1(n)所示的正四面体是一致的。

参　考　文　献

[1]　王国文.原子与分子光谱导论.北京:北京大学出版社.1985.

[2]　朱正和,俞华根.分子结构与分子势能函数.北京:科学出版社,1997:1～21,97～105,125～144.

[3] 薛增泉,吴全德.电子发射与电子能谱.北京:北京大学出版社,1993:156~158.
[4] D. Briggs. X射线与紫外光电子能谱.北京:北京大学出版社,1984:16.
[5] Ira N.,赖文.分子光谱学 .徐广智,张建中,李碧钦译.北京:高等教育出版社,1985.
[6] 张允武,陆庆正,刘玉中.分子光谱学.合肥:中国科学技术大学出版社,1988.
[7] G.赫兹堡.分子光谱与分子结构(第一、二卷).王鼎昌译.北京:科学出版社,1983,1988.
[8] 郑乐民,徐庚武.原子结构与分子光谱.北京:北京大学出版社,1988.
[9] Sune Svanberg. Atomic and Molecular Spectroscopy. Springer-Verlag, 1992.
[10] 夏慧荣,王祖赓.分子光谱学和激光光谱学导论.上海:华东师范大学出版,1989.
[11] 徐光宪,王祥云.物质结构,第二版.北京:高等教育出版社,1987.
[12] G. M. Barruw. Introduction to Molecular Spectroscopy. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1992.
[13] 龚昌德.热力学与统计物理学.北京:高等教育出版社,1982:182~192.
[14] 江元生.结构化学.第三~五章,北京:高等教育出版社,1997.
[15] 郑能武,张鸿烈,赵维崇.化学键的物理概念.安徽:安徽科学技术出版社,1985,8~81.
[16] 李俊清,何天敬,王俭,刘凡镇.物质结构导论.安徽:中国科学技术大学出版社,1990.
[17] M.奥钦,H.H. 雅费.对称性、轨道和光谱.徐广智译.北京:科学出版社,1980.
[18] Z. P. Zhong et al.. J. of Electron Spectroscopy and Related Phenome., 1998, 94:127.
[19] Z. P. Zhong et al.. Phys. Rev. A, 1997, 55:1799.
[20] 徐克尊等.中国科学 A,1995,24:1115.
[21] 徐光宪,黎乐民.量子化学(上).北京:科学出版社,1980.
[22] Weiguo Sun et al., J. Phys. B, 1999, 32:5109; J. Mol. Spectroscopy, 2000, 204:80; 2002, 215:93.
[23] 喀兴林.量子力学与原子世界.太原:山西科学技术出版社,2000.
[24] J.I.斯坦菲尔德.分子散射:近代分子光谱学导论.北京:科学出版社,1983.

第四章　谱线宽度和线形

在原子或分子的两个具有能量 E_i 和 E_k 的能级之间发生跃迁时，我们所测量到的光谱线或能谱线从来不可能是严格的单色或单能。谱线强度围绕中心能量 $E_0 = E_i - E_k$ 附近的分布函数 $I(E)$ 叫线形（line profile），一般情况下，有一个极大值或极小值 E_0，定义为它的能量；中间主体部分的线形叫线身，两边部分叫线翼，如图 4.0.1 所示[1]。使 $I(E_1) = I(E_2) = I(E_0)/2$ 的能量间隔 $\Delta E = |E_2 - E_1|$ 称为谱线的半高度全宽度（FWHM，full width at half maximum），常简单地叫线宽度或分辨。

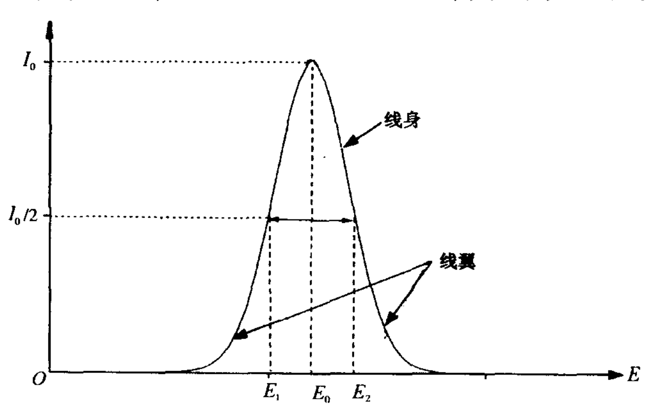


图 4.0.1　谱线的线形

谱线除有能谱外，还有光谱和频谱等，因此谱线宽度也常常用波长 λ、频率 ν 或角频率 ω 表示。由于 $\nu = E/h$、$\omega = 2\pi\nu$、$\lambda = c/\nu$，各种谱线宽度如能量分辨、频率分辨和波长分辨之间的关系分别为

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h}, \quad \Delta\omega = 2\pi\Delta\nu, \quad \Delta\lambda = -\frac{c}{\nu_0^2}\Delta\nu = -\frac{hc}{E_0^2}\Delta E \tag{4.0.1}$$

但相对宽度即分辨率是同样的：

$$\left|\frac{\Delta E}{E_0}\right| = \left|\frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right| = \left|\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\right| = \left|\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}\right| \tag{4.0.2}$$

本章讨论产生有限线宽的各种起因以及它们的基本特性[1~4]。

§4.1 自然宽度和洛伦兹线形

一、跃迁速率、寿命和能级宽度

首先讨论自发辐射情况,即原子体系不存在外界电磁场干扰和碰撞无辐射跃迁,每个原子(或分子)都是彼此孤立的存在。在低气压气体中近似为这种情况。这时每个原子的退激发是独立进行的,与其他原子无关,也不受外界影响,它的存在时间可长可短,完全是偶然的。但如果处在激发态的同种原子很多,彼此无关的退激发,那么大量统计的结果,在 $\mathrm{d}t$ 时间内从态 i 退激发到态 k 的原子数 $\mathrm{d}N_{ik}$ 显然正比于初态 i 的原子数 N_i 和 $\mathrm{d}t$ 时间,写为等式为

$$\mathrm{d}N_{ik} = A_{ik}N_i\mathrm{d}t \tag{4.1.1}$$

比例系数 A_{ik} 就是爱因斯坦自发辐射系数,也是一个原子在单位时间内的自发辐射跃迁概率即跃迁速率 λ_{ik}

$$\lambda_{ik} = A_{ik} = \frac{\mathrm{d}N_{ik}}{N_i\mathrm{d}t} \tag{4.1.2}$$

现在来讨论态 i(或能级 i)的跃迁速率与寿命的关系。如果只是一个两能级系统,态 i 只能跃迁到态 k,则发生跃迁的原子数 $\mathrm{d}N_{ik}$ 也就是态 i 中原子的减少数,$\mathrm{d}N_{ik} = -\mathrm{d}N_i$,有

$$\mathrm{d}N_i/N_i = -\lambda_{ik}\mathrm{d}t \tag{4.1.3}$$

积分后得

$$N_i(t) = N_{i0}\mathrm{e}^{-\lambda_{ik}t} \tag{4.1.4}$$

即态 i 中原子数目随时间增长按指数规律减少。

这样,有些原子留在态 i 的时间长,有些短,它们发生跃迁是由或然率决定,理论上可用平均寿命 τ 来表示。在 t 时刻 $\mathrm{d}t$ 时间内有 $(-\mathrm{d}N_i)$ 个原子从态 i 跃迁到态 k,它们处在激发态 i 的总时间为 $(-\mathrm{d}N_i)t$,$t=0$ 时刻的 N_{i0} 个原子处在态 i 的总时间为积分 $\int_{N_{i0}}^{0} t(-\mathrm{d}N_i)$,因此原子态 i 的平均寿命

$$\tau = \frac{1}{N_{i0}}\int_{N_{i0}}^{0} t(-\mathrm{d}N_i) = \lambda_{ik}\int_0^{\infty} t\mathrm{e}^{-\lambda_{ik}t}\mathrm{d}t = \frac{1}{\lambda_{ik}} \tag{4.1.5}$$

态 i 的原子平均寿命为跃迁速率的倒数,τ 大即态稳定,不易跃迁,跃迁速率小;反之亦然。如果基态也不稳,常称为衰变。

跃迁公式或衰变公式中代入 τ 即为

$$N_i(t) = N_{i0}e^{-t/\tau} \tag{4.1.6}$$

当 $t=\tau$ 时，$N_i(\tau)=N_{i0}/e$，因此平均寿命也可以理解为激发态原子数目减少到原来的 1/e 时所需的时间，因而 τ 就变为能够测量的物理量。

现在再来求能级寿命与能级宽度的关系。由含时间薛定谔方程可以得到不存在外界势场情况下的自由粒子的波函数为：

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = \Psi(\boldsymbol{r})e^{-iEt/\hbar} \tag{4.1.7}$$

当激发态能级的能量 E 是实数时，t 时刻找到粒子的概率

$$\left|\Psi(\boldsymbol{r},t)\right|^2 = \left|\Psi(\boldsymbol{r})\right|^2$$

不随时间变化，是定态，不衰变。为了得到自发辐射衰变公式的指数规律，可使能量附加一个小的虚部

$$E = E_0 - \frac{i\Gamma}{2}$$

于是波函数变为

$$\Psi(\boldsymbol{r},t) = \Psi(\boldsymbol{r})e^{-iE_0t/\hbar}e^{-\Gamma t/2\hbar} \tag{4.1.8}$$

概率变为

$$\left|\Psi(\boldsymbol{r},t)\right|^2 = \left|\Psi(\boldsymbol{r})\right|^2 e^{-\Gamma t/\hbar} \tag{4.1.9}$$

若令

$$\Gamma = \lambda\hbar = \frac{\hbar}{\tau} \tag{4.1.10}$$

那么式(4.1.9)就变成衰变公式(4.1.5)和(4.1.7)。现在的问题是这个小的能量虚部有什么物理意义？这只要将作为时间函数的波函数式(4.1.8)通过傅里叶变换变到作为能量函数的波函数就可以得到。这就是著名的布赖特－维格纳(Briet－Wigner)公式：在激发能级上发现粒子处于能量 E 的概率密度为

$$P(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2+(\Gamma/2)^2} \tag{4.1.11}$$

由式可见，当 $E=E_0$时，概率出现最大值，当 $E-E_0=\pm\Gamma/2$ 时，$P(E)$减小一半，因此，Γ 就是能态的能量分布中半高度处的全宽度，$\Delta E=\Gamma$，即能级宽度，这个宽度是量子力学导出的，是原子能态本身固有的，能级宽度与它的寿命和跃迁速率的关系由式(4.1.10)确定。通常基态是稳定的，跃迁速率 $\lambda=0$，寿命 $\tau=\infty$，因而

能级宽度 $\Gamma=0$;激发态寿命有限,有一定大小的跃迁速率,能级有一定宽度。

二、自发辐射谱和吸收谱的洛伦兹线形和宽度

现在来讨论一个激发态原子把它的激发能以自发辐射形式发射时的谱分布。用经典的具有阻尼的谐振子模型描述激发电子,它的运动微分方程为

$$\ddot{x}+2\pi\gamma\dot{x}+4\pi^2\nu_0^2x=0 \tag{4.1.12}$$

第二项是增加的阻尼项,$\gamma=\pi e^2\nu_0^2/3\varepsilon_0c^3m$,为阻尼常数,给出衰减速率。不过在真实原子情况下,阻尼特别小,阻尼常数 $\gamma\ll$振动频率 ν_0。在初始值 $x(0)=x_0$ 和 $\dot{x}(0)=0$ 下,求解方程得到振幅 $x(t)$的解比较简单,在 $t<0$ 时为 0,$t\geqslant0$ 时是一个振幅随时间减小的振荡:

$$x(t)=x_0e^{-2\pi\gamma t/2}e^{-i2\pi\nu_0t}=x_0e^{-i2\pi(\nu_0-i\gamma/2)t} \tag{4.1.13}$$

这里振荡频率 $\nu_0=(E_i-E_k)/h$,相应于跃迁中心频率。但一个振幅随时间减小的振荡,经傅里叶变换到频率空间,就不是单色的振荡,振幅随频率有一个分布

$$A(\nu)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x(t)e^{i2\pi\nu t}dt=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{\infty}x_0e^{i2\pi[(\nu-\nu_0)+i\gamma/2]}dt$$

$$=\frac{x_0}{\sqrt{2\pi}}\frac{-1}{i2\pi[(\nu-\nu_0)+i\gamma/2]}$$

$$=\frac{x_0}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}\frac{\gamma/2+i(\nu-\nu_0)}{(\nu-\nu_0)^2+(\gamma/2)^2} \tag{4.1.14}$$

谱线强度分布即为洛伦兹线形

$$I(\nu-\nu_0)=A(\nu)A^*(\nu)=\frac{I_0(\gamma/2)^2}{(\nu-\nu_0)^2+(\gamma/2)^2} \tag{4.1.15}$$

I_0 为谱线峰值即 ν_0 处的强度。为了比较谱线的各种线形,有两种方法进行归一。一种方法是定义一个正则化谱线强度线形 $F_L(\nu-\nu_0)=CI(\nu-\nu_0)$,使其积分为 1

$$\int_0^{\infty}F_L(\nu-\nu_0)d\nu=\int_{-\infty}^{+\infty}CI(\nu-\nu_0)d(\nu-\nu_0)=1 \tag{4.1.16}$$

代入上式解得 $C=2/\pi\gamma I_0$,于是有

$$F_L(\nu-\nu_0)=\frac{\gamma/2\pi}{(\nu-\nu_0)^2+(\gamma/2)^2} \tag{4.1.17}$$

称为正则化洛伦兹线形。它的半高度全宽度 $\Delta\nu=\gamma$,即自发辐射固有的线宽 γ,相对应的能谱自然宽度 $\Delta E=h\gamma=\Gamma_n$,与式(4.1.11)给出的能级宽度 Γ 一致,称为自然宽度。由此可见,用经典方法推导出的原子分子的自发辐射谱公式(4.1.17)与用量子力学不确定关系推导出的自发辐射谱公式(4.1.11)是一致的。

另一种方法在实际情况常用,定义一个正则化谱线强度线形 $F_L^*(\nu-\nu_0)=CI(\nu-\nu_0)$,使其峰值为1,这儿即代入 $\nu=\nu_0$,得到 $C=I_0$,谱线分布的积分为$\pi\gamma/2$。于是具有洛伦兹线形的谱线强度分布式(4.1.15)的正则化洛伦兹线形为

$$F_L^*(\nu-\nu_0)=\frac{(\gamma/2)^2}{(\nu-\nu_0)^2+(\gamma/2)^2} \tag{4.1.18}$$

由式(4.1.17)和式(4.1.18)确定的洛伦兹线形如图4.1.1所示[2],这是一个围绕 ν_0 为中心的对称线形。

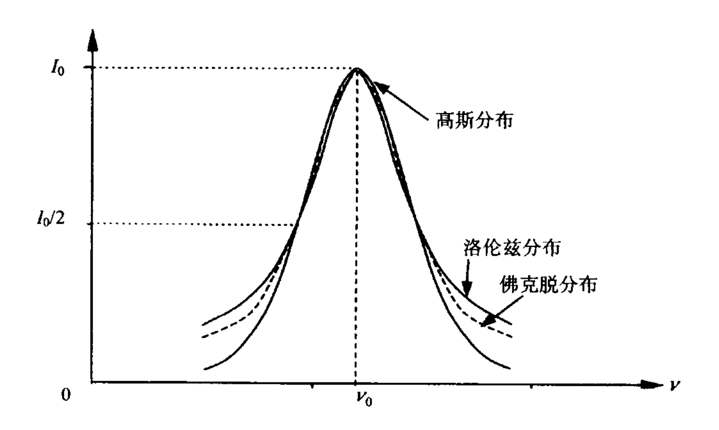


图4.1.1　洛伦兹线形和高斯线形

现在来讨论吸收谱情况,频率为 ν、强度为 $I(\nu)$的平面波在 z 方向通过厚为 dz 的吸收样品后的减弱 $-\mathrm{d}I(\nu)$正比于 $I(\nu)$和 dz,写为等式有

$$-\mathrm{d}I(\nu)=\alpha I(\nu)\mathrm{d}z \tag{4.1.19}$$

比例系数 α 被称为吸收系数,对于一个确定的从态 i 到态 k 的吸收跃迁过程,吸收系数 α_{ik}依赖二能级布居和原子吸收截面σ_{ik}。

$$\alpha_{ik}(\nu)=\sigma_{ik}(\nu)\left[N_i-\left(\frac{g_i}{g_k}\right)N_k\right] \tag{4.1.20}$$

N_i和 N_k分别是态 i 和态 k 单位体积内原子数,g_i和 g_k是它们的统计权重。当 $N_k\ll$

N_i时，上式简化为

$$\alpha_{ik} = \sigma_{ik} N_i \tag{4.1.20a}$$

于是有

$$-\mathrm{d}I(\nu) = \sigma_{ik}(\nu) N_i I(\nu) \mathrm{d}z \tag{4.1.21}$$

通常 N_i 是常数，如使 $I(\nu)$不随 ν 变化，吸收谱的强度分布可以用吸收系数与 ν 的关系来表征。

仍然用经典的具有阻尼的偶极振子模型推出振子的吸收系数与频率的关系，当然这时由式(4.1.12)描述的振子运动方程多了一项电子电荷 e 受到的入射平面波驱动力 $eE_0 e^{i2\pi\nu t}$。得到的结果与用量子理论得到的相似，但更简单清楚。在 ν_0 附近吸收系数由振幅平方决定：

$$\alpha(\nu) = \frac{Ne^2 \pi\gamma}{4\varepsilon_0 mc[(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2]} \tag{4.1.22}$$

由此可见，吸收跃迁的吸收系数 $\alpha(\nu)$即吸收谱的线形与自发辐射的线形相同，也是洛伦兹线形，它的半宽度(FWHM)与能级自然宽度相同，有

$$\Gamma_n = h\gamma = \frac{\hbar}{\tau} \tag{4.1.23}$$

三、多能级系统的跃迁速率、能级宽度和寿命

以上给出的谱线宽度等于能级的自然宽度的结论是假设辐射只在二能级之间发生，且下能级是稳态，如基态情况。对于稳态能级，其寿命为无穷大，因而能级自然宽度为零，辐射宽度仅由上能级宽度决定。在一般情况下，辐射可能发生在二激发态之间，或基态不是稳态，这时情况就比较复杂。

如果存在几种跃迁可能，即存在几个不同的下能级(称为跃迁道)，类似的考虑，处于激发态 i 的原子减少数 $-\mathrm{d}N_i$ 应等于各个跃迁的数目之和，由此得到

$$-\mathrm{d}N_i = \sum_k \lambda_{ik} N_i \mathrm{d}t = \lambda_i N_i \mathrm{d}t$$

原子处于能态 i 的总跃迁速率λ_i 等于各个跃迁道的跃迁速率λ_{ik}之和

$$\lambda_i = \sum_k \lambda_{ik} \tag{4.1.24}$$

i 能级的宽度Γ_i 为

$$\Gamma_i = \hbar\lambda_i = \sum_k \hbar\lambda_{ik} = \sum_k \Gamma_{ik} \tag{4.1.25}$$

能态总宽度等于各个跃迁道的辐射宽度 Γ_{ik}之和。注意,Γ_{ik}不等于能级 i 或 k 的宽度 Γ_i 或 Γ_k,也不等于两者之和 $\Gamma_i+\Gamma_k$,而是只涉及这两个能级之间的跃迁速率

$$\Gamma_{ik} = \hbar\lambda_{ik} \tag{4.1.26}$$

与其他能级无关。而能级宽度则涉及该能级往下面各能级的跃迁速率,能级宽度与辐射宽度是不完全相同的概念。

i 能态的寿命 τ_i 为

$$\tau_i = \frac{1}{\lambda_i} = \frac{1}{\sum_k \lambda_{ik}} = \frac{1}{\sum_k \frac{1}{\tau_{ik}}} \tag{4.1.27}$$

由此可见,某个原子态 i 的总的跃迁速率和能级宽度是由各个跃迁道的跃迁概率和辐射宽度相加而得,但是总的能级寿命不能是各个跃迁道的寿命相加,而是变短了。一个能级的总跃迁速率、总宽度和总寿命满足(4.1.10)式关系。通常数据表中给出的能级寿命就是指这一考虑到各个跃迁道后的寿命。实际上,这种情况下只有各个跃迁道的跃迁速率有意义,能直接测量,它们的能级分宽度和寿命已没有实际意义了。

§4.2 多普勒增宽和高斯线形及沃伊特线形

一、多普勒宽度和高斯线形

现在来讨论除自发辐射造成的谱线自然宽度之外的一个重要的谱线增宽因素——多普勒增宽。设激发分子以速度 $\boldsymbol{v}=\{v_x,v_y,v_z\}$相对静止观察者运动,观察者测到的分子发射辐射频率 ν 相对在分子坐标系中分子发射线中心频率ν_0有多普勒(Doppler)移动。利用能量守恒和动量守恒公式,当$|\boldsymbol{v}|\ll c$ 时,ν 的展开式取前两项近似有

$$\nu = \nu_0 + \frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}}{2\pi} \tag{4.2.1}$$

因此,如分子向着观测者运动,辐射方向 $\boldsymbol{k}$ 与分子运动速度 $\boldsymbol{v}$ 方向一致,$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}>0$,则 ν 增加。分子离开观察者运动,$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}<0$,则 ν 减小。

对于吸收辐射来说,情况有些不同,这时分子本身是作为观测者在运动系,而辐射却在静止系,与运动体分离,辐射方向 $\boldsymbol{k}$ 向着分子,而不是离开分子。应用上述公式,则 $\boldsymbol{v}$ 应变为 $-\boldsymbol{v}$。因此,运动分子所感受到的辐射中心频率比在静止系中辐射中心频率仍有多普勒移动,但变为

$$\nu = \nu_0 - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}/2\pi \tag{4.2.1a}$$

当分子对着辐射方向运动时，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}<0$，吸收频率增加；分子顺着辐射方向运动时，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}>0$，$\nu$ 减少。

因此，不管分子是发射辐射还是吸收辐射，都存在同样的多普勒频移效应，当分子向着光子测量仪器（对于辐射发射）或光源（对于辐射吸收）运动时，测量到的辐射频率增加，反之，顺着时则减少。

现在以一维运动发射辐射情况来讨论谱线的线形，光沿 $+z$ 方向，波矢 $\boldsymbol{k}=\{0,0,\boldsymbol{k}_z\}$，$k=2\pi\nu_0/c$，代入式(4.2.1)，有

$$\nu = \nu_0\left(1+\frac{v_z}{c}\right),\quad \mathrm{d}\nu = \frac{\nu_0\mathrm{d}v_z}{c} \tag{4.2.2}$$

在热平衡下，气体分子遵循麦克斯韦速度分布。在温度 T 下，单位体积内具有速度分量在 v_z 到 $v_z+\mathrm{d}v_z$ 之间的分子数为

$$n(v_z)\mathrm{d}v_z = \frac{N_0}{v_p\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-(v_z/v_p)^2}\mathrm{d}v_z \tag{4.2.3}$$

$v_p=(2kT/M)^{1/2}$ 是最概然速度，M 是分子质量，k 是玻尔兹曼常量，$N_0=\int n(v_z)\mathrm{d}v_z$，是单位体积内的所有分子数。代入上述 ν 与 v_z，$\mathrm{d}\nu$ 与 $\mathrm{d}v_z$ 的关系，则有

$$n(\nu)\mathrm{d}\nu = N_0\frac{c}{\nu_0 v_p\sqrt{\pi}}\exp\left[-\left[\frac{c(\nu-\nu_0)}{\nu_0 v_p}\right]^2\right]\mathrm{d}\nu \tag{4.2.4}$$

由于辐射强度 $I(\nu)\mathrm{d}\nu\propto n(\nu)\mathrm{d}\nu$，与辐射频率有关，又由于多普勒效应而与分子速度有关，因而分子的热运动造成的谱线强度分布为

$$I(\nu) = I_0\exp\left[-\left[\frac{c(\nu-\nu_0)}{\nu_0 v_p}\right]^2\right] \tag{4.2.5}$$

这是高斯线形，由 $n(\nu)\mathrm{d}\nu$ 对 ν 积分后归一可得正则化的高斯线形为

$$F_G(\nu-\nu_0) = \frac{c}{\nu_0 v_p\sqrt{\pi}}\exp\left[-\left[\frac{c(\nu-\nu_0)}{\nu_0 v_p}\right]^2\right] \tag{4.2.6}$$

它的半高度全宽度(FWHM)称为高斯宽度，在多普勒展宽情况下又叫多普勒宽度 δ_D，可由 FWHM 定义从式(4.2.5)得到

$$\delta_D = 2\mid \nu_{1/2}-\nu_0\mid = \frac{2\sqrt{\ln 2}\,\nu_0 v_p}{c} = \nu_0\sqrt{\frac{8\ln 2kT}{Mc^2}} = \nu_0\sqrt{\frac{8\ln 2RT}{Ac^2}} \tag{4.2.7}$$

$A=N_AM$ 是摩尔质量，即原子量或分子量，$R=N_Ak$ 是气体常量。

辐射能谱中心能量 E_0 与中心频率 ν_0 之间有关系 $E_0=h\nu_0$，因此，能谱强度分

布的多普勒宽度为

$$\Delta_D = h\delta_D = E_0\sqrt{\frac{8\ln2kT}{Mc^2}} = E_0\sqrt{\frac{8\ln2RT}{Ac^2}} \tag{4.2.8}$$

用多普勒宽度表示的高斯线形为：

$$F_G(\nu - \nu_0) = \frac{2\sqrt{\ln2}}{\delta_D\sqrt{\pi}}\exp\left[-4\ln2\left(\frac{\nu-\nu_0}{\delta_D}\right)^2\right] \tag{4.2.8a}$$

高斯线形也被画在图 4.1.1 上,它也是一个围绕 ν_0 为中心的对称线形。图中洛伦兹线形和高斯线形有相同半宽度,且峰值归一到 I_0。多普勒相对宽度为

$$\frac{\Delta_D}{E_0} = \frac{\delta_D}{\nu_0} = \left[\frac{8\ln2RT}{Ac^2}\right]^{1/2} = 7.16\times10^{-7}\left[\frac{T}{A}\right]^{1/2} \tag{4.2.9}$$

下面给出几种典型例子,以便比较在这些情况下的自然宽度和多普勒宽度大小：

(1) H 的 2s→1s 偶极禁戒跃迁,它是双光子允许跃迁,已知 $E_0 = 10.2\text{eV}$,2s 能级寿命 $\tau = 8.23\text{s}$,可求得能级自然宽度 $\Gamma_n = 8.00\times10^{-17}\text{eV}$。

(2) H 的 2p→1s 偶极允许跃迁,已知 $\lambda = 121.6\text{nm}$, $\nu_0 = 2.47\times10^{15}\text{Hz}$, $E_0 = 10.2\text{eV}$, $\tau = 1.596\text{ns}$;可求得 $\Gamma_n = 4.12\times10^{-7}\text{eV}$; $A = 1$,在 $T = 1000\text{K}$ 放电条件下, $\delta_D = 5.56\times10^{10}\text{Hz}$, $\Delta_D = 2.30\times10^{-4}\text{eV}$。

(3) Na 的 3p→3s 偶极允许跃迁,已知 $\lambda = 589\text{nm}$, $\nu_0 = 5.1\times10^{14}\text{Hz}$, $E_0 = 2.12\text{eV}$; $\tau = 16\text{ns}$,可求得 $\Gamma_n = 4.14\times10^{-8}\text{eV}$; $A = 23$,在 $T = 500\text{K}$ 下, $\delta_D = 1.70\times10^9\text{Hz}$, $\Delta_D = 7.03\times10^{-6}\text{eV}$。

(4) CO_2的振转光谱,已知 $\lambda = 10\mu\text{m}$, $\nu_0 = 3\times10^{13}\text{Hz}$, $E_0 = 0.124\text{eV}$; $\tau \approx 10^{-3}\text{s}$,可求得 $\Gamma_n = 6.58\times10^{-13}\text{eV}$; $A = 44$,在 $T = 300\text{K}$ 下, $\delta_D = 5.58\times10^7\text{Hz}$, $\Delta_D = 2.32\times10^{-7}\text{eV}$。

由此可见,由于多普勒宽度只与温度与分子质量有关,对于原子分子价壳层激发,在室温下和可见与紫外区域,它超过自然线宽约二个数量级;但在远红外与微波段,即振动和转动光谱,随着能量很快下降,能级寿命增长很快,自然线宽减小得比多普勒增宽减小的快很多,因而多普勒效应的相对作用更大。至于偶极禁戒跃迁,能级寿命很长,自然宽度很小,多普勒宽度更是远远超过自然宽度。只有在特殊情况下,如在第七章介绍的极低温度下,或下一章介绍的各种消多普勒展宽效应情况下,多普勒增宽才会小于自然宽度。

二、沃伊特线形

以上我们分别考虑了几种因素对谱线宽度的贡献,实际上它们通常是同时作

用，自然宽度与两个能级之间的跃迁速率有关，是原子分子固有的，多普勒宽度与原子分子能级无关，只取决于原子分子的速度大小，它是叠加在自然宽度之上，使测量到的谱线宽度增加，这种谱线增宽称为多普勒增宽。因此，观测的线形既不是简单的洛伦兹线形，也不是简单的高斯线形。

由于能级有限的寿命（具有自然宽度），具有确定速度 v_z 的所有分子不是都以同一多普勒频率 $\nu'_0 = \nu_0(1 + v_z/c)$ 辐射，而是围绕 ν'_0 为中心的洛伦兹线形分布辐射。再考虑到分子具有多普勒热运动速度分布，还要用热分布的高斯线形来平均，因此，总的强度线形是洛伦兹线形和高斯线形卷积，称为沃伊特（Voigt）线形，如图4.2.1所示。按积分为1得

$$I(\nu_0 - \nu, \gamma/\delta) = \int_0^\infty \frac{\gamma/2\pi}{(\nu - \nu'_0)^2 + \gamma^2/4} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\delta\sqrt{\pi}} \times \exp\left\{-\frac{4\ln 2(\nu'_0 - \nu_0)^2}{\delta^2}\right\} d\nu'_0 \tag{4.2.10}$$

其中，γ 为洛伦兹线形半宽度，δ 为高斯线形半宽度。沃伊特线形由 γ/δ 比确定。不幸，沃伊特线形不能用分析式子表示，但它们已制成表可用。现在，由于计算机的飞速发展和普及，已经很容易用计算机从不同比例的洛伦兹线形和高斯线形得到沃伊特线形，或由实验得到的谱形解谱分离出不同线形。显然，当 $\gamma \ll \delta$ 时，沃伊特线形变成高斯线形，当 $\gamma \gg \delta$ 时，成为洛伦兹线形，一般情况下介于两者之间。图4.1.1中也给出了沃伊特线形[1]，以便与洛伦兹线形和高斯线形比较，图中假设洛伦兹线形和高斯线形的半宽度相等，即 $\gamma = \delta$。由图可见，高斯线形在两边下降更快，因此，在极外边线翼主要是洛伦兹线形贡献，沃伊特线形介于两者之间。

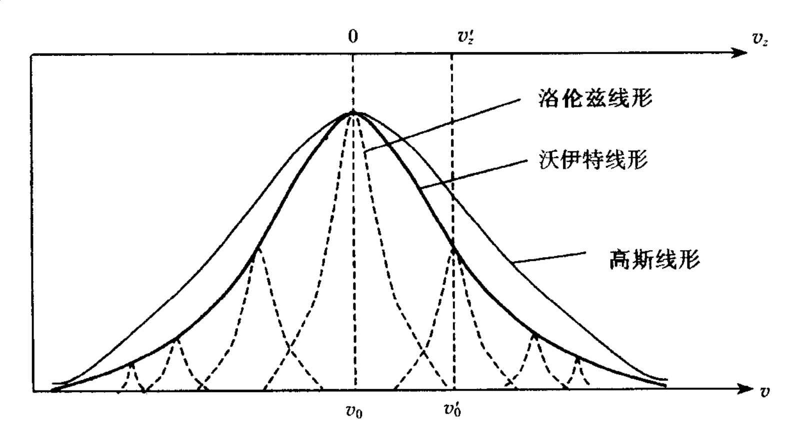


图4.2.1　沃伊特线形

§4.3　碰撞增宽

一、碰撞增宽

现在来讨论另一种谱线增宽现象——碰撞增宽，它来源于原子分子之间的碰撞即相互作用。当一个具有能级能量为 E_i 和 E_k 的原子 A 接近另一个原子或分子 B 时，由于 A、B 之间相互作用，A 的能级会发生移动。这个移动 ΔE 依赖 A 和 B 的电子组态和它们之间的相互作用力与距离 $R(\mathrm{A},\mathrm{B})$。能级移动可以是正值，也可以是负值，如果 A、B 之间是排斥作用，则 ΔE 是正的，吸收则为负。类似两个原子形成分子一样，画原子之间的作用势能 $E(R)$ 与 R 的关系则得势能曲线，如图 4.3.1所示[1]。势能曲线的具体形式取决于作用力的情形，一般说来是较复杂的，不同原子和分子有不同的形状。

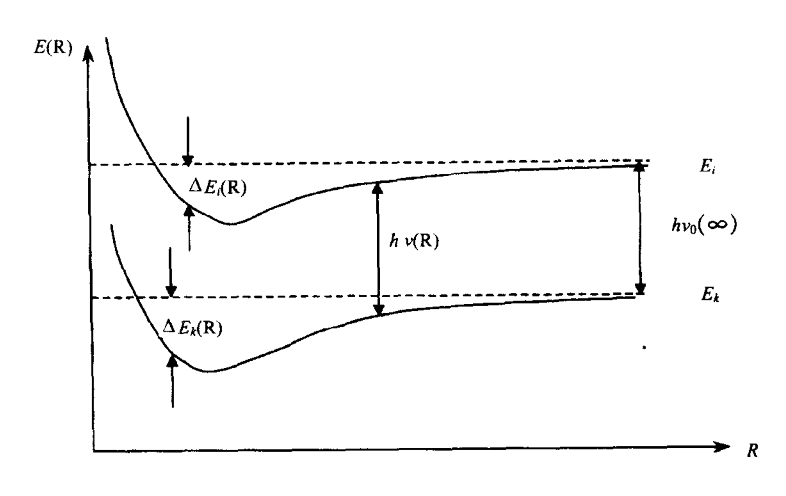


图 4.3.1　A 原子的能级受碰撞原子 B 的影响

由于原子 A 的两个能级所处的原子态不相同，它们受到 B 原子的作用也会不同，因而，两原子态的势能曲线 $E_i(R)$ 和 $E_k(R)$ 随 R 的变化一般说来也会不同，它们之间的差值随 R 会改变。如果原子 A 在碰撞时发生辐射跃迁，吸收或发射的辐射能量 $h\nu(R) = E_i(R) - E_k(R)$ 将依赖跃迁时的距离 $R(t)$。假设辐射跃迁发生的持续时间比碰撞时间短很多，即原子的电子跃迁速度比原子的运动速度快很多，以至于跃迁时两原子距离不改变，在图上即表现为辐射跃迁是垂直方向，因此，测得的谱线能量会发生移动。

在实际气体中，原子作无规则运动，两个原子 A 和 B 之间的距离是偶然起伏的，围绕最概然平均值 R_m 有一分布，R_m 决定于压力和温度。因而辐射能量除了固

有的自然宽度以外，还会围绕最概然值 $h\nu(R_m)$ 有一分布，从而造成测得的谱线分布增宽。

由于碰撞而造成增宽和移动的谱线强度 $I(\nu)$ 应正比于与 B 相距 R 处的原子 A 的两个能级的能量差 $E_i(R)-E_k(R)$、跃迁的自发辐射概率 $A_{ik}(R)$ 和单位时间内 A,B 之间距离处于 R 到 $R+\mathrm{d}R$ 范围内的概率 $P(R)$ 的乘积对 R 的积分，

$$I(\nu) \propto \int A_{ik}(R)P(R)[E_i(R)-E_k(R)]\mathrm{d}R \tag{4.3.1}$$

但是要具体算出来是很困难的。有许多简化假设下的经典和量子力学计算，例如，类似自然线宽用经典阻尼谐振子模型，认为弹性碰撞（碰撞中碰撞原子没有辐射内能转移）不改变阻尼振子的振幅，而只改变相位，从而造成谱线能量移动和增宽；而无辐射非弹性碰撞（A 原子部分或全部激发能转移为内能或平动能）只改变振子振幅，它不涉及能级间跃迁产生辐射，因而不产生谱线能量移动，但它增加了能级间跃迁概率，因而造成谱线增宽。两种碰撞均是在自然线宽的阻尼振荡之上附加了新的阻尼振荡。因此，碰撞增宽线形是一种纯粹的洛伦兹线形，碰撞造成谱线自发辐射的洛伦兹谱线宽度增加和中心频率移动。新的考虑到碰撞效应的洛伦兹线形为

$$I(E) = I_0(E)\frac{(\Gamma_n+\Gamma_c)^2/4}{(E-E_0-\Delta h\nu)^2+(\Gamma_n+\Gamma_c)^2/4} \tag{4.3.2}$$

它的宽度相对自然宽度 Γ_n 展宽了 Γ_c，Γ_c 称为碰撞增宽。总的宽度

$$\Gamma = \Gamma_n + \Gamma_c \tag{4.3.3}$$

最可几能量相对未发生碰撞的原子 A 的辐射能量 $h\nu_0$ 也可能有一个移动

$$\begin{aligned}\Delta h\nu &= h\nu_0 - h\nu(R_m)\\ &= [E_i(\infty)-E_k(\infty)] - [E_i(R_m)-E_k(R_m)]\end{aligned} \tag{4.3.4}$$

显然，这个移动取决于二个能级在最概然距离 R_m 的相对移动大小。图 4.3.2 给出原子 A 的辐射谱线由于这种碰撞而造成的增宽和移动。若 R_m 很大，A、B 相互作用小，则相应于各个距离的能量移动很小，能量增宽很小，能量最可几值移动 $\Delta h\nu$ 也很小，这是软碰撞情况。若 R_m 很小，A、B 相互作用大，在 R_m 附近二能级 E_i 和 E_k 相对变化很大，因而各个 R 值的辐射能量移动很大，增宽也很大，但能量最可几值移动视 A、B 相互作用的具体情况而定，这是硬碰撞情况。这种情况是在气体压力较大时发生，因此，碰撞增宽又叫压力增宽。

由于带电粒子之间库仑长程作用比中性原子分子之间作用大得多，碰撞增宽

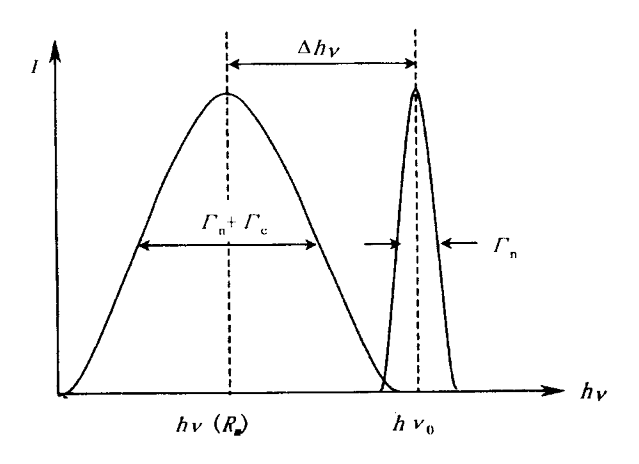


图 4.3.2　辐射的碰撞增宽

和能量移动在等离子体和气体放电中特别大,它也可以用来诊断等离子体中的电子或离子的密度和温度。因此,等离子体光谱是天体物理和高温等离子体聚变研究的一种诊断手段,已经成为有意义的研究方向。

在远红外和微波区域即分子纯转动光谱和振动光谱情况下,碰撞也可能造成谱线缩窄而不是增宽,这种现象称为 Dicke 缩窄(Dicke narrowing)[1,5]。例如,当上能级(如电子基态的激发振动能级)寿命长到比接连两次碰撞的平均时间还长,或者比样品原子扩散出激光束的时间还长(线宽由后者确定),就会产生这种缩窄现象。这是由于分子的速度被弹性碰撞改变且平均速度变小,则造成较小的多普勒移动。这儿不再详细介绍。

最后要指出一点,在自发辐射和碰撞增宽过程中,样品中所有原子分子有着相同的效应,即对整个谱线内的任一频率都有贡献,而且对给定的频率贡献相同,称为均匀增宽机制。也就是说,造成均匀增宽的跃迁 $E_i \to E_k$ 中,各个原子分子有相同的概率吸收或发射频率为 ν 的辐射。因此,自然线宽是均匀增宽,碰撞增宽一般也是均匀增宽机制,它们均有洛伦兹线形。反之,如果每个原子分子有不同的效应就是不均匀增宽(inhomogeneous)。例如,具有高斯线形的多普勒增宽是不均匀增宽,不是所有的原子都能发射某一确定频率的辐射,只能是在某个方向上运动的原子才能发射这一频率的辐射,或者对具有确定频率的入射光,只有具有某个速度和方向的原子才能被吸收。

二、液体和固体中谱线增宽

在原子分子物理中常常会使用液体激光或涉及液体样品的实验,因此,这儿简

略地介绍一下液体中光学跃迁的谱形[1]。

与气体样品相比，它们具有大的密度，因此，原子分子 A 与它周围的粒子 B_j（注意已不是一个了）之间的平均距离 $R_m(A,B_j)$要比气体分子小很多，相互作用强得多。这造成 A 的能级展宽强烈依赖于周围所有粒子 B_j在 A 位置产生的总电场以及 A 的偶极矩或极化的变化。像前面碰撞展宽一样，$A^*(E_i)\rightarrow A(E_k)$跃迁的线宽由二能级移动 $\delta E_i-\delta E_k$之差确定。

在液体中原子分子可自由运动，距离 $R_m(A,B_j)$像高压气体中一样显示出有偶然起伏，因此，线宽取决于 $R_m(A,B_j)$的概率分布、弹性散射产生的相移以及非弹性散射产生的无辐射跃迁。小距离 R_m 下相互作用变化很大，使势能曲线随 R 的变化也很大，因而 R 的概率分布会造成很大的谱线增宽。液体中接连两次非弹性碰撞的平均时间在 $10^{-11}\sim10^{-13}$s，比 E_i寿命短得多，因此，跃迁 $E_i\rightarrow E_k$产生的谱线又会增宽很多，且是均匀增宽。当谱线增宽大于不同谱线分离时，形成宽的连续带。在液体分子谱情况，在一个电子跃迁内有很多间隔很小的转动－振动线带，这种展宽常常大于这些谱线分离，不可避免形成宽的真正的连续光谱，任何高分辨仪器也不能分开。在激光光谱学一章中介绍的染料激光器若丹明 6G 就是一个例子，由于非弹性碰撞使发射的荧光光谱比泵浦吸收光移向长波，且为连续光谱。

像在液体一样，原子分子物理中也常涉及固体激光和固体样品实验，这时发光的工作原子 A 常以离子形式掺杂于晶体或玻璃介质 B_j 中。固体也有大的密度，原子分子 A 与其他周围粒子 B_j之间平均距离更小，相互作用更强。因而 A 的能级移动和展宽很大，依赖于周围所有粒子 B_j在 A 位置产生的总电场及 A 的偶极矩及极化的变化，往往形成连续光谱带。当然这儿讨论的是 A 与 B 粒子不同类情况，即 A 占的浓度很小。

但固体情况又与液体不一样，原子分子不能随便移动。在晶体中，原子形成周期性排列，激发原子 A^* 所在位置 R 的电场对晶格位置有一个对称的依赖性。由于晶格原子存在声子振动，其振幅依赖温度 T，因此，电场也跟着变化，能级移动和展宽很大，且时间平均值依赖温度和晶格结构。由于振荡周期比 $A^*(E_i)$平均寿命短，这些振动引起原子 A 发射或吸收谱线均匀增宽。如果所有原子都被放置在理想晶格的完全相同的晶格点，则从 $E_i\rightarrow E_k$跃迁的总发射或吸收是均匀增宽。

但实际上不同原子 A 常放在不相同晶格点，因而有不相等电场，在存在晶格缺陷以及在非晶或超冷液体如玻璃中就是这种情况。这时不同原子 A_j的均匀展宽线的中心是不同的，总发射或吸收形成不均匀展宽线形。这完全类似气体中多普勒展宽，只不过固体中造成的线宽要大几个量级。例如，钕玻璃激光器中激发钕离子的发射是不均匀增宽。低温下振动减小，线宽变窄。

§4.4 饱和增宽

一、饱和吸收

在§4.1中讨论的线性吸收是在辐射场光强较小时发生,这时吸收跃迁的激励率(即单位时间内一个分子由于辐射场存在而发生此跃迁的概率)远小于弛豫率(单位时间内自发辐射跃迁概率加上碰撞诱导跃迁概率),处于吸收能级的分子数目变化不大,发生跃迁的分子数与入射光强成线性正比关系,吸收系数为常数。但在足够大的激光强度下,吸收跃迁的激励率增大到能够与弛豫率比较时,会造成吸收能级布居显著减少,从而造成辐射吸收系数的减小,这就是饱和吸收现象,它也能产生附加的谱线增宽。

我们以纯两能级系统为例来讨论这种增宽。如图4.4.1,设 N_i, N_k 是它们的布居密度,即单位体积内处于那个能级的分子数目,产生跃迁 $i \rightarrow k$ 的辐射场的激励率 $P=\sigma_{ik}I(\nu)$,弛豫率为 R_i。σ_{ik} 表示单位面积内入射一个频率为 ν 的光子被这个面积内的一个分子吸收而发生跃迁 $i \rightarrow k$ 的概率,即受激吸收截面,它与受激辐射截面 σ_{ki} 相等;$I(\nu)$ 为光强,表示单位时间内通过单位面积的光子数。因此单位时间内从能级 i 上由于受激吸收被激励到能级 k 上的分子数为 PN_i,弛豫上去的分子数为 R_iN_i,从 k 上由于受激辐射被激励到 i 上的分子数为 PN_k,弛豫下来的分子数为 R_kN_k。单位时间内能级布居密度变化率为

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}N_k}{\mathrm{d}t} = -PN_i - R_iN_i + PN_k + R_kN_k \tag{4.4.1}$$

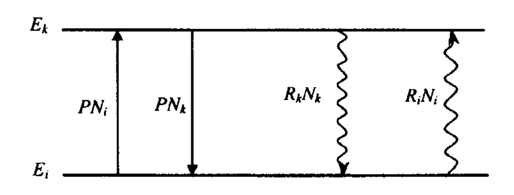


图4.4.1　二能级系统的辐射吸收

记 $N=N_i+N_k$,在平衡条件下($\mathrm{d}N_i/\mathrm{d}t=0$)有

$$N_i = N\frac{P+R_k}{2P+R_i+R_k},\quad N_k = N\frac{P+R_i}{2P+R_i+R_k} \tag{4.4.2}$$

在没有辐射场($P=0$)情况下的热平衡的布居密度为

$$N_{i0} = N\frac{R_k}{R_i + R_k}, N_{k0} = N\frac{R_i}{R_i + R_k}$$

记 $\Delta N = N_i - N_k$, $\Delta N_0 = N_{i0} - N_{k0}$,存在与不存在辐射场情况下的两能级的热平衡布居密度差之间有关系

$$\Delta N(\nu) = \frac{\Delta N_0}{1 + 2P/(R_i + R_k)} = \frac{\Delta N_0}{1 + S(\nu)} \tag{4.4.3}$$

其中

$$S(\nu) = \frac{2P}{R_i + R_k} = \frac{P}{\overline{R}} = \frac{\sigma_{ik} I(\nu)}{\overline{R}} \tag{4.4.4}$$

称为饱和参量,代表激励率 P 与平均弛豫率$\overline{R} = (R_i + R_k)/2$ 的比值。对于恒定分子,在气压不变情况下 σ_{ik}和弛豫率为常量,S 与光强成正比。当光强很小时,$S \to 0$,光强变大后,激励率变大,S 增大,S 的影响变大。

如不存在碰撞诱导跃迁,上能级 k 的自发辐射是唯一的弛豫机制,则有 $R_i = 0$, $R_k = A_{ki}$。A_{ki}是爱因斯坦自发辐射系数,即自发跃迁概率。因而

$$S(\nu) = \frac{2\sigma_{ik} I(\nu)}{A_{ki}} \tag{4.4.5}$$

由式(4.1.20a)吸收系数 α_{ik}与吸收截面σ_{ik}之间的关系 $\alpha_{ik} = \sigma_{ik} N$,利用(4.4.3)式可得强辐射场下的饱和吸收系数 α_s与弱辐射场下的不饱和吸收系数α_0的关系为

$$\alpha_s(\nu) = \frac{\alpha_0(\nu)}{1 + S(\nu)} \tag{4.4.6}$$

显然,S 越大,饱和吸收系数越小,S 小时对吸收系数的影响变小。

二、均匀增宽情形

以上讨论未考虑谱线宽度和线形的影响,现在分两种情况讨论,一种是均匀增宽,另一种是不均匀增宽。先讨论均匀增宽线形情况,仍像 § 4.1 中一样,通过吸收系数$\alpha_{ik}(\nu)$的变化来讨论。在不考虑碰撞弛豫的情况下,分子在辐射场作用下发生两能级跃迁 $i \to k$ 的受激吸收率(即单位时间内由于辐射场作用而发生跃迁 $i \to k$的分子数目)为

$$\frac{\mathrm{d}N_{ik}(\nu)}{\mathrm{d}t} = PN_i - PN_k = \sigma_{ik} I(\nu)\frac{\Delta N_0}{1 + S(\nu)} = \overline{R}\frac{\Delta N_0}{1 + 1/S(\nu)} \tag{4.4.7}$$

而由式(4.1.22),当不考虑分子由于热运动产生的多普勒增宽情况下,自发辐射的均匀增宽的吸收系数 $\alpha(\nu)$是洛伦兹线形,因此频率为 ν 的单色波的受激吸收率中还应考虑洛伦兹线形。由于 $\alpha_{ik}(\nu) \propto \sigma_{ik}(\nu)$,考虑洛伦兹线形的饱和参量可表示为

$$S(\nu) = \frac{\sigma_{ik} I(\nu)}{\overline{R}} F_L(\nu - \nu_0)$$

只不过在这儿平均弛豫率$\overline{R}$和吸收截面σ_{ik}是在洛伦兹线形内频率平均,设为常数,假设光强在洛伦兹线形频率内不变,设为常数 I,代入洛伦兹线形,有

$$S(\nu) = S_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \tag{4.4.8}$$

其中

$$S_0 = S(\nu_0) = \frac{2\sigma_{ik} I}{\pi \gamma \overline{R}} \tag{4.4.9}$$

将式(4.4.8)代入式(4.4.7),有

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}N_{ik}(\nu)}{\mathrm{d}t} &= \frac{\overline{R} \Delta N_0 S_0 (\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2(1 + S_0)} \\ &= \frac{C(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \end{aligned} \tag{4.4.10}$$

其中常数

$$C = \overline{R} \Delta N_0 S_0 = \frac{2\sigma_{ik} I \Delta N_0}{\pi \gamma}$$

$$\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + S_0} \tag{4.4.11}$$

由于单位体积吸收率 $\mathrm{d}N_{ik}/\mathrm{d}t$ 等于强度为 I 的入射波通过单位路程后的强度减弱 $-\mathrm{d}I$,由式(4.1.19)和式(4.4.10),饱和吸收系数为

$$\alpha_s(\nu) = \frac{\mathrm{d}N_{ik}(\nu)/\mathrm{d}t}{I} = \frac{2\sigma_{ik}\Delta N_0}{\pi\gamma} \cdot \frac{(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \tag{4.4.12}$$

由此可见,由于饱和吸收效应,均匀增宽情形下的饱和吸收系数仍是洛伦兹线形,只是宽度增加了,由式(4.4.11)确定。从物理上看线宽增加是由于受激辐射使上、下能级的有效寿命减小的缘故。

将式(4.4.8)和式(4.4.12)代入式(4.4.6),于是不饱和吸收系数为

$$\begin{aligned} \alpha_0(\nu) &= \alpha_s(\nu)(1 + S(\nu)) \\ &= \frac{2\sigma_{ik}\Delta N_0}{\pi\gamma} \cdot \frac{(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2} \end{aligned} \tag{4.4.13}$$

由此可见,对于均匀增宽洛伦兹线形,饱和增加了线宽 γ 一个因子$\sqrt{1+S_0}$,同时饱和也减小了吸收系数 $\alpha_0(\nu)$一个因子$(1+S(\nu))$。后面的因子不是常数,饱和参量 $S(\nu)$本身又是一个洛伦兹线形,在线中心这个因子最大,为$(1+S_0)$,随着向两翼过渡而趋于1,因此在线中心饱和最强,吸收系数减小的因子最大,这就是为什么饱和线形的半宽度增加的原因。图4.4.2给出饱和与不饱和吸收系数的洛伦兹线形[1,2],清楚地看出饱和的影响。

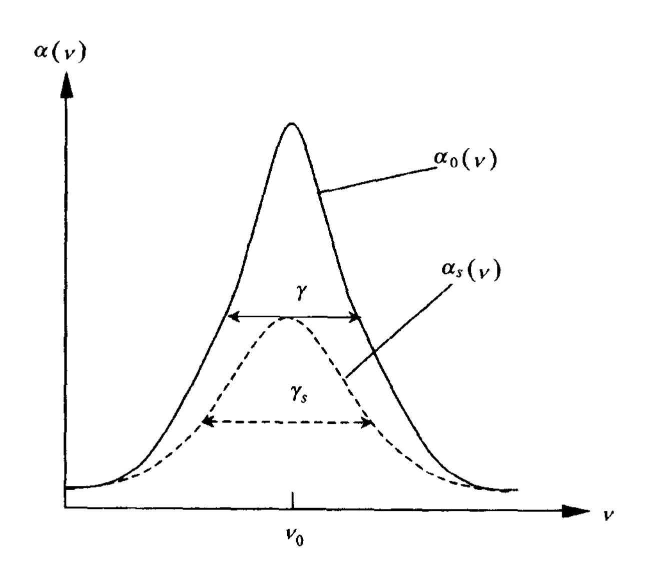


图4.4.2 饱和吸收均匀增宽

三、不均匀增宽情形

现在来讨论不均匀增宽线形情况,它比均匀增宽线形情况复杂得多。以典型的多普勒展宽为例,由于多普勒效应,在上、下能级上的分子布居数 $N_k(v_z)$和 $N_i(v_z)$随分子速度 v_z的分布将是以 $v_z=0$ 为中心的高斯分布,如图4.4.3上和中图所示[1]。首先讨论一个沿 z 方向传播的以频率 ν 为参量的单色波 $E=E_0\cos(2\pi\nu t-kz)$通过气体分子样品的情况,这时只有那些速度能使在运动分子坐标系内多普勒频移后的频率$\nu'=\nu-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}/2\pi=\nu-kv_z/2\pi$落在静止分子中心吸收频率 ν_0附近的均匀线宽 γ 内(即 ν'在$\nu_0\pm\gamma$ 内)的分子才能显著地贡献到吸收内,γ 是跃迁的自然线宽。因此考虑到多普勒频移后的中心频率变为 $\nu_0+kv_z/2\pi$,则由洛伦兹线形公式(4.1.18),具有速度分量 v_z的分子发生跃迁 $i\rightarrow k$ 的不饱和吸收截面为

$$\sigma_{ik}(\nu, v_z) = \sigma_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0 - kv_z/2\pi)^2 + (\gamma/2)^2} \tag{4.4.14}$$

其中，σ_0是在分子跃迁线中心（即 $\nu = \nu_0 + kv_z/2\pi$）的最大吸收截面。

当饱和吸收效应起作用时，由于激励率大到与弛豫率相当，在速度 $v_z = 2\pi(\nu - \nu_0)/k$ 处的自然线宽 γ 内，即速度间隔 $dv_z = 2\pi\gamma/k$ 内，下能级 i 的布居密度 $N_i(v_z)dv_z$将减少而出现一个洞，而上能级 k 的布居密度 $N_k(v_z)dv_z$将增加而出现一个峰，如图4.4.3的中和上图实线所示。在 dv_z区域内，它们的差 $\Delta N = N_i - N_k$为

$$\Delta N(\nu, v_z) = \Delta N^0(v_z)\left[1 - \frac{\overline{R}S_0(\gamma/2)^2}{(\nu - \nu_0 - kv_z/2\pi)^2 + (\gamma_s/2)^2}\right] \tag{4.4.15}$$

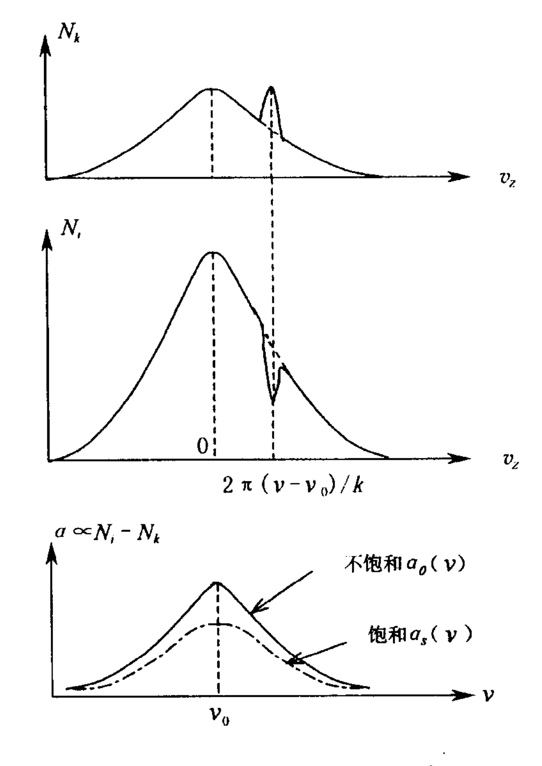


图 4.4.3　饱和吸收不均匀增宽

其中，第一项 $\Delta N^0(v_z)$是没有辐射场时具有速度分量 v_z的分子的布居密度差，等于图 4.4.3 的中和上图内不存在洞和峰的差，因而是多普勒增宽决定的高斯不均匀线形。第二项是辐射场造成的对布居密度差的影响因子，也即要考虑洞和峰的差，

这是洛伦兹线形,由式(4.4.10)得到,加负号是由于辐射场造成能级 i 上的分子布居数 N_i 减少。因此,对于有恒定频率的入射单色波,虽然二能级分子的整个速度分布是高斯不均匀线形,但在 $v_z = 2\pi(\nu - \nu_0)/k$ 处也会出现一个极小,围线它的小区域称为贝立特洞(Bennet hole),由公式右边决定,这一现象常称烧孔。在贝立特洞处是洛伦兹均匀线形,这个线形由于饱和吸收效应而使原来宽度 γ 增加,增加后的宽度由式(4.4.11)决定:$\gamma_S = \gamma\sqrt{1 + S_0}$。

因此,有速度分量 v_z 到 $v_z + \mathrm{d}v_z$ 的分子对吸收系数的贡献为

$$\mathrm{d}\alpha(\nu, v_z) = \Delta N(\nu, v_z)\sigma_{ik}(\nu, v_z)\mathrm{d}v_z$$

各种速度的所有分子贡献的总吸收系数为

$$\alpha(\nu) = \int_0^\infty \Delta N(\nu, v_z)\sigma_{ik}(\nu, v_z)\mathrm{d}v_z \tag{4.4.16}$$

显然,代入式(4.4.14)和式(4.4.15)这又是一个由高斯线形和洛伦兹线形卷积而成的沃伊特线形,一般情况下不能用分析式子表示,它的宽度由原来的宽度 γ、多普勒增宽 δ、以及由 S_0 决定的饱和增宽 γ_s 的相对大小决定。当 $\delta \gg \gamma_s$,总宽度由 δ 决定,当 $\delta \ll \gamma_s$,则像均匀增宽情况一样,饱和宽度比不饱和宽度增加一个因子 $\sqrt{1 + S_0}$,一般情况下很复杂。

下面讨论一种简单情况,也是比较常见的情况,那就是 $S_0 \ll 1$ 和多普勒宽度比均匀宽度 γ_s 大很多(即 $\delta \gg \gamma_s$),这时代入 σ_{ik} 和高斯线形 ΔN^0,可以对速度积分而得到不均匀增宽情形下的饱和吸收系数[1]

$$\alpha_s(\nu) = \frac{\alpha^0(\nu_0)}{\sqrt{1 + S_0}}\exp\left[-\left[\frac{\nu - \nu_0}{0.6\delta}\right]^2\right] = \frac{\alpha^0(\nu)}{\sqrt{1 + S_0}} \tag{4.4.17}$$

其中,$0.6 = 1/(2\sqrt{\ln 2})$,半宽度为多普勒增宽 δ,由式(4.2.7)决定,不饱和吸收系数为

$$\alpha^0(\nu_0) = \Delta N_0 \frac{\sqrt{\pi}(D_{ik})^2}{\varepsilon_0 h v_p} \tag{4.4.18}$$

D_{ik} 是原子偶极矩阵元,$v_P = (2kT/M)^{1/2}$。

$\alpha_s(\nu)$ 表达式给出的结果是出人意外的,虽然由(4.4.15)式具有确定频率 ν 的单色激光可以在速度分布 N_i 中烧出一个中心在 $\nu_0 + kv_z/2\pi$ 的窄贝立特洞,但各种速度的所有分子的吸收系数的频率分布 $\alpha_s(\nu)$ 仍是沃伊特线形,没有洞。这是由于贝立特洞能被入射波的任何频率产生,只是中心对应不同的 v_z,调频的总效果是看不到洞。因此,这个速度分布中的洞不能只是用调谐激光通过吸收线形而被

探测到。此外,饱和吸收系数比不饱和吸收系数减小一个常数因子$(1+S_0)^{1/2}$,它不依赖 ν,饱和没有特别再增加宽度,如图4.4.3下图所示。这一点是与均匀增宽情形不一样,均匀增宽情形下的饱和吸收系数比不饱和吸收系数减小的因子$(1+S(\nu))$不是常数,从而使饱和的线宽比原来的增宽。

由于贝立特洞的宽度远小于多普勒宽度,如果贝立特洞能用特殊技术探测,就可以减少多普勒增宽效应的影响,实现高分辨激光光谱学,现在已能做到。例如,用两束激光,一束是强的饱和泵浦激光,其波矢 k_1 或频率 ν_1 固定,从而烧出一个洞。另一束是弱的探测激光,不会产生更多饱和,其波矢 k_2 或频率 ν 可调通过沃伊特线形,可以近似计算出它的吸收系数为

$$\alpha_s(\nu_1,\nu) = \alpha^0(\nu)\left[1 - \frac{S_0}{\sqrt{1+S_0}}\frac{(\gamma/2)^2}{(\nu-\nu_s)^2+(\Gamma_s/2)^2}\right] \tag{4.4.19}$$

这是一个由 $\alpha^0(\nu)$决定的不饱和多普勒线形,但在探测频率

$$\nu_s = \nu_{\pm} = \nu_0 \pm (\nu_1 - \nu_0)k_1/k_2 \tag{4.4.20}$$

处具有一个洛伦兹线形的饱和洞,如图 4.4.4(a)所示[1]。 ± 号中 + 表示两束激光是同向共线的, - 表示反向共线传播,在这儿画在一张图上。这个洞的半宽度

$$\Gamma_s = \gamma + \gamma_s = \gamma[1+(1+S_0)^{1/2}] \tag{4.4.21}$$

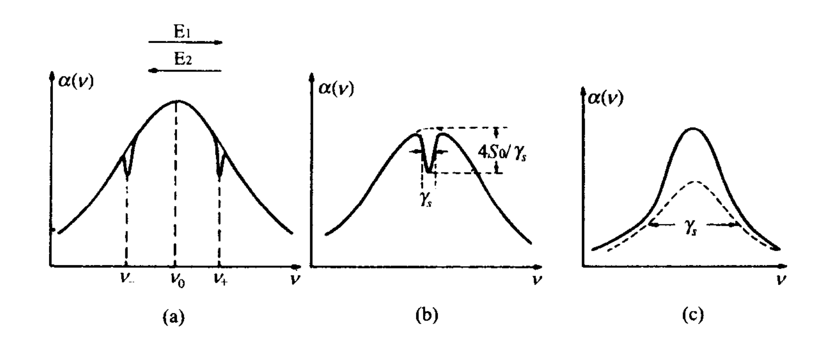


图 4.4.4　测量贝立特洞的各种情况

等于强激光束的饱和洞 γ_s与弱激光束均匀吸收宽度γ之和,显然比多普勒宽度小很多。因此,用此特殊技术测量到贝立特洞,从而实现了无多普勒增宽的高分辨激光光谱测量。

用一束激光和它的反射束通入样品池作泵浦束和探测束也可以探测贝立特洞。如果使反射束与入射束强度相同,反向共线即形成驻波场,两者频率同时调谐

通过多普勒线形,也可以产生一个多普勒增宽的吸收线形,在中心频率 $\nu=\nu_0$处有一个洞。这种在中心频率处产生的洞称为兰姆洞(Lamb dip)。这是因为两束强度相同频率为 ν 的反向激光会在具有多普勒分布的 N_i 的 $v_z=\pm(\nu_0-\nu)/2\pi k$ 处各产生一个贝立特洞,如图 4.4.4(a)所示。如果激光频率调整通过这个吸收线的多普勒宽度,则两个洞在 $\nu=\nu_0$ 处即 $v_z=0$ 处重合。在 $\nu=\nu_0$ 处饱和波的总强度是单个波的两倍,贝立特洞要比 $\nu\neq\nu_0$ 处的分离洞深,因而调频的总效果是只在 $\nu=\nu_0$ 处能看到洞,如前所述,在其他频率处看不到洞,如图 4.4.4(b)。当然对于均匀增宽线形,由于饱和也是均匀的,不会出现兰姆洞,如图 4.4.4(c)[1]。实际上如果反射束强度很小,远小于入射束,也可以产生兰姆洞,如前所述。

所有这些情况是很复杂的,而且彼此差异也很大,我们不再推导给出公式。至于具体的饱和吸收激光光谱学技术在激光光谱学一章再作介绍。

§4.5 其他增宽

一、穿越时间增宽

在许多实验中,分子与辐射场的作用时间小于激发能级自发寿命,这在分子的转动-振动能级中最突出,它们的自发辐射寿命在 ms 量级。由于速度为 v 的分子穿过厚度为 d 的激光或电子束的穿越时间 $T=d/v$,当 $d=0.1\text{cm}$,室温下 $v\approx5\times10^4\text{cm/s}$ 的分子的 $T=2\mu\text{s}$,分子与辐射场的作用时间(也即使分子受激跃迁的时间)就远小于分子振-转能级寿命,分子“看”到的辐射场的时间是有限的,辐射场不再是时间上无限长的单色波序列,而是时间上有限的方波。由傅里叶变换可知,这将使原本单色的辐射场在能量(或频率)上有一定的展宽,这个展宽由原子分子的穿越时间确定,叫穿越时间增宽[1],本质上来源于量子力学时间和能量的不确定关系。

这种情况下,无多普勒展宽的分子跃迁线宽不再是只由自发跃迁概率确定的自然宽度决定,还要考虑由分子通过激光或电子束的穿越时间确定的穿越时间增宽的贡献。可以用分子的非阻尼振子模型来计算,考虑它在时间间隔 T 内是等幅余弦振荡 $y(t)=y_0\cos(2\pi\nu_0 t)$,然后由于辐射作用结束而突然停止振荡,则从傅里叶变换可得频谱

$$A(\nu)=\frac{1}{2\pi}\int_0^T y(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi\nu t}\mathrm{d}t=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^T y_0\cos(2\pi\nu_0 t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}2\pi\nu t}\mathrm{d}t \tag{4.5.1}$$

如果激光束为矩形强度线形,如图 4.5.1 左图所示,振子振幅 $y(t)$正比于激光场幅度

$$E(t)=E(x)\omega2\pi\nu_0 t$$

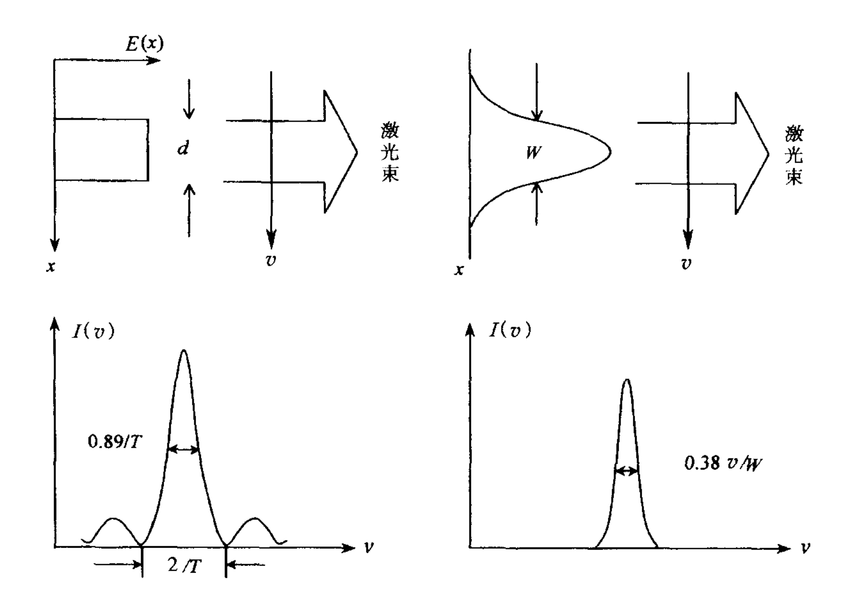


图 4.5.1　穿越时间增宽

将 $E(t)$代替式(4.5.1)中 $y(t)$,由于在积分限 0 到 T 内,$E(x)=E_0$ 为常数,因此,在失调频率$\Omega=\nu-\nu_0\ll\nu_0$下,解式(4.5.1)可得吸收谱的强度线形 $I(\nu)=A^*A$ 为

$$I(\nu)=C\frac{\sin^2[2\pi(\nu-\nu_0)T/2]}{(\nu-\nu_0)^2} \tag{4.5.2}$$

它的半高度全宽度(FWHM)δ_T可以用式(4.5.2)由其定义而近似求得,为 0.89/T,底宽度为 2/T,即有频率增宽

$$\delta_T\approx\frac{0.89}{T}=\frac{0.89v}{d}$$

或者能量增宽

$$\Gamma_T=h\delta_T=\frac{0.89hv}{d} \tag{4.5.3}$$

如果激光束是如图 4.5.1 右图所示高斯型线形

$$E(t)=E_0\mathrm{e}^{-(x-x_0)^2/2W^2}\cos2\pi\nu_0t$$

其中,W^2 是它的均方差值,$2\sqrt{2\ln2}\,W$ 是它的半高度全宽度。将 $E(t)$代替式(4.5.1)中 $y(t)$可获得高斯型激光束所产生的谱线强度线形为

$$I(\nu)=I_0\exp\left[-\frac{2\pi^2(\nu-\nu_0)^2}{(v/W)^2}\right] \tag{4.5.4}$$

则谱线的穿越时间导致的频率增宽(FWHM)为

$$\delta_T=\frac{\sqrt{2\ln 2}v}{\pi W}\cong\frac{0.38v}{W} \tag{4.5.5}$$

或者能量增宽

$$\Gamma_T\cong\frac{0.38hv}{W} \tag{4.5.5a}$$

以 CO_2 分子为例,振转光谱的自然宽度 $\Gamma_n=6.6\times10^{-13}$eV,室温下多普勒宽度 $\Delta_D=2.3\times10^{-7}$eV,最概然速度 $v_p=(2kT/M)^{\frac{1}{2}}=3.3\times10^4$cm/s,若激光束为矩形,宽 $d=0.1$cm,算得 $\Gamma_T=1.2\times10^{-9}$eV,比自然宽度大很多,比多普勒宽度小很多。

为了减小穿越时间增宽,可以增大激光束直径,增加作用长度,另外的办法是减小分子速度。采用激光与分子束共线的合并束(merged beam)或用冷却分子直接减小分子速度是很有效的方法。

二、仪器增宽

在测量光谱或电子能谱时,往往希望使用分辨率尽可能高的仪器。但是在实际情况下,即使用了最好的谱仪,由于谱仪固有的能量分辨本领,常常也会造成被测量的谱线增宽,这叫仪器增宽。因此,在分析谱线形状时必须考虑谱仪有限的能量分辨的影响。为了计算它对谱线宽度的影响大小,以便最终去除它的影响,我们来分析仪器能量分辨如何影响观测的谱的形状[2]。

仪器能量分辨常用仪器响应函数来表示,它是用单色光(使用单色仪)或单能电子束(使用电子能谱仪)等入射时仪器得到的谱线线形。电子能谱仪的仪器响应函数主要来源于灯丝热发射电子的能量起伏,如用钍钨灯丝,起伏约为0.5eV,它是高斯线形。因此,电子能谱仪的仪器响应函数常常是高斯线形或高斯线形加少量洛伦兹线形。

光栅单色仪的入射狭缝较宽时,单色仪对可调谐单色光的仪器响应函数是一个矩形函数

$$\begin{aligned}T(\nu-\nu_p)&=T_0, \quad -\Delta\nu/2\leqslant\nu-\nu_p\leqslant+\Delta\nu/2\\&=0, \quad \nu-\nu_p<-\Delta\nu/2 \text{ 或 } \nu-\nu_p>+\Delta\nu/2\end{aligned}$$

式中,ν_p 是单色波 ν 在放置于P点的探测器上产生最大强度的频率,矩形宽度 $\Delta\nu$ 正比于狭缝宽度。而一个入射狭缝很窄的光栅单色仪的仪器响应函数是由光栅衍

射图案给出

$$T(\nu - \nu_p) = T_0 \left\{ \frac{\sin[(\nu - \nu_p)/\Delta\nu]}{N\sin[(\nu - \nu_p)/N\Delta\nu]} \right\}^2$$

其中 N 是光栅刻线总数。一般情况下的单色仪的仪器响应函数可能是各种线形或者是混和线形。

事实上入射光不是严格单色,电子束也不是严格单能,它们有一定线形谱分布 $I(\nu)$,这时改变探测器位置 P 得到的光谱图或能谱图应是两者卷积

$$S(\nu_p) = \int_0^\infty T(\nu - \nu_p) I(\nu) \mathrm{d}\nu \tag{4.5.6}$$

因此,为要从观测的谱 $S(\nu_p)$的形状得到真正的辐射谱线线形,常常藉助于计算机,或者已知仪器响应函数 $T(\nu-\nu_p)$,对若干假设的线形 $I(\nu)$进行卷积,直到得到的结果与观测谱 $S(\nu_p)$符合,或者假设仪器响应函数近似是洛伦兹分布或高斯分布或者两者混和,再进行计算机反卷积处理。

在卷积时要注意两条法则:

(a) 两个半宽度分别为 Γ_1和 Γ_2的洛伦兹线形卷积仍然是洛伦兹线形,其总宽度为

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 \tag{4.5.7}$$

(b)两个宽度分别为 Δ_1和 Δ_2的高斯线形卷积仍然是高斯线形,其总宽度为

$$\Delta = (\Delta_1^2 + \Delta_2^2)^{1/2} \tag{4.5.8}$$

当然如前所述,洛伦兹线形与高斯线形的卷积为沃伊特线形。由此可见,如果谱仪固有分辨率很小,如激光光谱测量中可能有的情况,当我们采取各种方法消除多普勒展宽的影响(如第五章中介绍的各种消多普勒展宽技术)后,可以得到原子分子价壳层跃迁中的具有纯自然宽度的洛伦兹线形谱线。如果没有采取消多普勒增宽技术,得到的谱线是具有多普勒展宽性质的沃伊特线形。当然对于原子内壳层跃迁,由于能量大很多,跃迁概率很大,谱线的自然宽度很大,往往超过多普勒增宽。如果谱仪的固有分辨较差,比谱线的自然宽度和多普勒增宽还大很多,得到的谱线的线形由仪器响应函数确定。一般情况下则用式(4.5.6)由两者卷积确定。

下面讨论谱线由于某种原因造成精细分裂的情况,在仪器的固有分辨较好时,这些精细分裂能被测量出来而显示出多峰。但如果仪器的固有分辨不是好到足以分辨这些精细分裂,那么测量的结果仍是一个峰,但这个峰已被展宽了,它的线形由仪器响应函数和分裂谱分布决定。例如,在测量分子的电子态跃迁的谱线时如果存在振动谱,谱仪不能分辨开振动结构,那么测出的电子跃迁谱线就会有振动增

宽,它的谱线的线形是由仪器响应函数与弗兰克-康登因子卷积决定。同样的情况也发生在分子的振动跃迁谱线上,转动结构也会带来附加的增宽。此外,在自旋-轨道耦合造成的精细分裂中,以及在某些电离能谱中由于 Jahn-Teller 效应造成的精细分裂(在第一章讨论过)中也存在类似的情况。

三、法诺线形

在第二章组态相互作用一段中讨论了在自电离态情况下,由于分立束缚态与连续态之间相互作用,不仅使原来处于束缚态的原子有一定概率处于连续态,而且使在连续谱能区本底上叠加的束缚峰的谱形发生变化,甚至可能出现谷。这种谱形首先被法诺(Fano)在 1961 年讨论,称为法诺线形[6,7],在电子碰撞或光激发形成的自电离态中常会见到。

法诺给出,在原子和分子电离连续区存在单个自电离态情况下,电离截面是两部分之和

$$\sigma(E) = \sigma_a(E)\frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} + \sigma_b(E) \tag{4.5.9}$$

其中

$$\varepsilon = \frac{E - E_r}{\Gamma/2} = \frac{\Delta E}{\Gamma/2} \tag{4.5.10}$$

描述对理想的共振能量 E_r 的偏离(以 $\Gamma/2$ 为能量单位),E 是光子能量或电子碰撞实验中电子能量损失值,Γ 是自电离共振态的自然线宽。因此,自电离前束缚态的平均寿命为 $\hbar/\Gamma$。Γ 大表明自电离共振态寿命小,通过各种通道的退激发概率大。如果自电离态只能以电离形式退激发,Γ 大就表明从束缚态到束缚态跃迁过渡到束缚态到连续态的概率大。q 是线形因子,q^2 代表从初始束缚态到受连续态扰动的束缚态的跃迁概率与到和分立束缚态不发生相互作用的连续态的跃迁概率的比值,确定吸收截面形状。σ_a 和 σ_b 代表相应于到连续态的跃迁中与束缚自电离共振态发生作用和不发生作用的两部分的截面。这可以用一个比例系数 ρ^2 来描述与自电离共振态作用的连续部分比例:

$$\rho^2 = \left.\frac{\sigma_a}{\sigma_a + \sigma_b}\right|_{E=E_r} \tag{4.5.11}$$

当连续态只存在与此束缚态发生作用的通道时,即 $\sigma_b = 0$,此单束缚态的共振吸收线形由式(4.5.9)决定的法诺线形给出

$$F(\varepsilon) = \frac{(\varepsilon + q)^2}{1+\varepsilon^2} \tag{4.5.12}$$

这个式子的值永远不小于零。由它的微分为零可以得到两个极值，第一个极值位置 ε_1 或能量位置相对共振中心能量移动 $\Delta E_1 = E_1 - E_r$ 分别为

$$\varepsilon_1 = -q$$

或

$$\Delta E_1 = -\frac{q\Gamma}{2} \tag{4.5.13}$$

对应的是 $F(\varepsilon)$ 的最小值零

$$F_1(\varepsilon = \varepsilon_1) = 0 \tag{4.5.14}$$

这时，$\sigma = \sigma_b$，只剩下束缚态到连续态跃迁中与到束缚态跃迁不发生作用的部分。另一个极值位置是

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{q}$$

或

$$\Delta E_2 = \frac{\Gamma}{2q} \tag{4.5.15}$$

对应的是它的最大值，最大值高度是

$$F_2(\varepsilon = \varepsilon_2) = q^2 + 1 \tag{4.5.16}$$

由此可见，对法诺线形来说，无论是最大值位置，还是最小值位置，都不在共振中心，相对共振中心能量均有移动。共振中心 $\varepsilon = \varepsilon_0 = 0$ 在最大值位置和最小值位置之间，可以从最大值位置或最小值位置通过公式(4.5.15)或(4.5.13)得到。

当 $\varepsilon \to \pm\infty$ 时，对应的 $F(\varepsilon)$ 值为 1

$$F(\varepsilon = \pm\infty) = 1 \tag{4.5.17}$$

相应于连续电离本底 $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$，这时不存在束缚态到束缚态的跃迁。

注意，法诺线形一般情况下不是单方向变化，而是双向振荡。由式(4.5.13)和式(4.5.15)可知，当 q 为负值时，$\varepsilon_1 > 0$，$\varepsilon_2 < 0$，它的谱形相对连续电离本底 $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$（即线形函数为 1）来说，随能量增加先增加到极大值 $q^2 + 1$，然后下降到极小值 0 位置，再回复到连续态本底。当 q 为正值时，$\varepsilon_1 < 0$，$\varepsilon_2 > 0$，法诺线形有相反的变化，即随能量增加先下降到 0，然后上升到极大值，最后回复到连续本底。

法诺线形有三种典型情况，如图 4.5.2 所示。第一种是在 $|q| \gg 1$ 的情况，这时是正常的朝上峰形，当 $q \to \pm\infty$ 时，峰形完全对称，相应于束缚态到束缚态的跃迁中进入束缚态的概率远大于进入连续态的概率，也就是说不存在自电离束缚态与连续态的相互作用。第二种是在 $|q| \approx 1$ 的情况，峰形不对称，朝上与朝下都有，

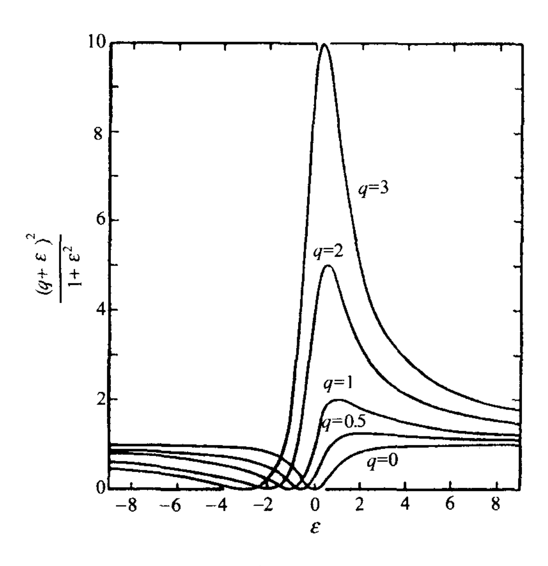


图4.5.2 不同 q 值的法诺线形

对应于束缚态到束缚态的跃迁与束缚态到连续态的跃迁的概率差不多。第三种是在 $q\rightarrow 0$ 的情况，峰形朝下，称为窗共振(window resonance)，对应于束缚态到束缚态的跃迁中进入连续态的概率远大于进入束缚态的概率，也即自电离束缚态与连续态的相互作用最强。图4.5.3是中国科学技术大学原子分子物理实验室测到的 Ar 的 $3s^2 3p^6 (^1S_0) \rightarrow 3s3p^6 (^2S_{1/2}) np (^1P_1^0)$ 自电离态跃迁的快电子能量损失谱，纵坐标已

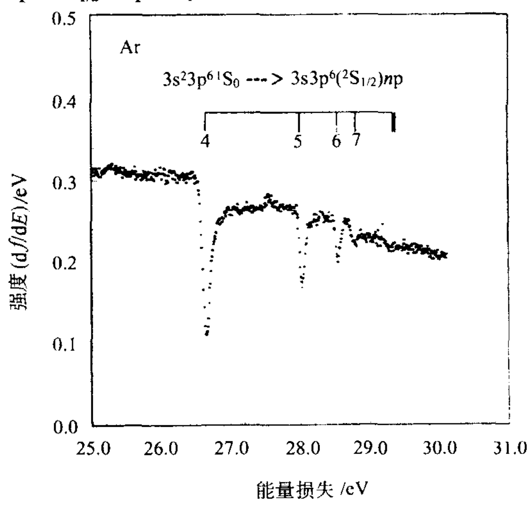


图4.5.3 氩内价壳层跃迁自电离区能谱的法诺线形

刻度为绝对光学振子强度密度[8]。对 $n=4$ 谱形,算得 $\Gamma=76.1\text{meV}$, $q=-0.31$, $\rho^2=0.87$,表明到电离连续态的跃迁与内价壳层自电离束缚态的相互作用部分是主要的。

当然,还有一些因素会造成谱线增宽,例如,激光功率很强会造成受激辐射的概率增加,达到一定程度后也会使能级寿命有显著减小,从而使辐射的谱线增宽。此外,在低气压下,粒子两次碰撞之间的平均时间间隔主要由粒子与容器壁的碰撞所决定,而不是由粒子之间的碰撞决定,这就是器壁碰撞增宽。这里就不再更多地介绍。

参 考 文 献

[1] W. Demtroder. Laser Spectroscopy. Springer-Verlag, 1996.
[2] A.科尼.原子光谱学和激光光谱学.北京:科学出版社,第四、八、十三章,1984.
[3] 徐克尊,陈宏芳,周子肪.近代物理学.北京:高等教育出版社,1993:457~468.
[4] 夏慧荣,王祖赓.分子光谱学和激光光谱学导论.上海:华东师范大学出版,1989:11~17.
[5] R.S.Eng et al.. Appl. Phys. Lett, 1972,21:303.
[6] U. Fano. Phys. Rev, 1961, 124:1866.
[7] U. Fano and J.W. Cooper. Phys.Rev, A, 1965, 137:1364.
[8] S. L. Wu et al.. Phys. Rev. A, 1995, 51:4494.

第五章　激光和同步辐射光谱学

本章主要介绍当前原子分子物理实验研究中使用的激光和同步辐射光谱方法，特别是高分辨激光光谱方法。在介绍这些方法之前，先讲解光与物质的各种相互作用，主要是吸收和散射效应。同时在第二和第五节中分别介绍常用的几种激光器和同步辐射技术。

§5.1　光子的吸收和散射

普通光线、X射线和γ射线都是光子流，只是能量大小不同。当它们通过物质时，有可能与物质原子不发生作用直接穿过，也有可能与原子的核外电子或原子核发生电磁作用而被吸收或散射。这些作用主要包括激发、光电效应、电子对效应、瑞利散射、拉曼散射和康普顿散射[1~3]。下面我们从微观机制出发分别来进行讨论，最后给出宏观效应。电子对效应主要在原子核物理和粒子物理中有重要意义，这儿不再讨论，有兴趣的读者可以参阅有关书籍[4,5]。

一、光电效应

光子被物质的吸收包括使原子和分子激发（光激发）、电离（光电离或光电效应）或解离（光解离）。这几种情况下的光子能量$h\nu$都被原子或分子吸收掉了，光子本身消失。光激发使原子的电子从低能级E_i跃迁到高能级E_k，激发能量为$E_k-E_i=h\nu$。光解离使分子解离成两个离子或多个离子，也可以解离成中性原子或分子。光电离使电子脱离原子或分子的束缚，习惯上把这个电子叫光电子。光电子可以从原子的各个壳层发射出来，这一段讨论光电离情况。

设主量子数为n的壳层电子的结合能为ε_n，则光电子的动能为

$$T_e = h\nu - \varepsilon_n \tag{5.1.1}$$

各元素不同壳层电子的结合能已被实验测量和理论计算，有表可以查找，附录Ⅲ给出原子K、L和M壳层的电子结合能，由这些数值可以算出相应的X射线能量。用玻尔量子理论并考虑到电子的屏蔽效应，也可以粗略地得到原子内壳层跃迁产生的X射线的莫塞莱经验公式，若n壳层空缺一个电子，m壳层一个电子跃迁到n壳层产生的X射线的能量为

$$E_X \approx hcR(Z-\sigma_n)^2\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{m^2}\right) \tag{5.1.2}$$

其中，R 是里德伯常量，Z 是原子核电荷数，σ_n是屏蔽因子，反映核电荷被较内壳层电子的屏蔽效应，$(Z-\sigma_n)$即为有效核电荷数。$hcR \approx 13.6\text{eV}, \sigma_1 \approx 1, \sigma_2 \approx 7.4$。

由 X 射线能量公式也可大致看出 n 壳层电子结合能ε_n为

$$\varepsilon_n \approx \frac{hcR(Z-\sigma_n)^2}{n^2} \tag{5.1.3}$$

因此，$n=1$ 的 K 壳层的 $\varepsilon_K \approx 13.6(Z-1)^2\text{eV}$，$n=2$ 的 L 壳层的 $\varepsilon_L \approx 3.4(Z-7.4)^2\text{eV}$，电子的结合能随量子数 n 的增大而很快减小。

下面证明，为满足动量守恒，必须是在原子核束缚下的电子才能产生光电效应，自由电子不能完全吸收掉光子能量而产生光电子。用反证法，如果没有第三者参加，设光子与静止的自由电子作用，光子消失，电子获得动能 T_e。考虑到相对论的一般情况，若要求满足作用前后能量守恒

$$h\nu = T_e = (\gamma-1)mc^2$$

则光子的动量

$$p_\gamma = \frac{h\nu}{c} = (\gamma-1)mc = \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{c}{v}p_e = \left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)\frac{1}{\beta}p_e < p_e$$

就不守恒。式中洛伦兹因子

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

m 为电子的静止质量，电子的动量 $p_e = \gamma mv$。由此可见，如果没有原子核参加，保持了能量守恒就不能保持动量守恒，要产生光电效应必须有第三者参加。

因此，只要光子的能量足够大，束缚较为紧密的内层电子容易发生光电效应，产生光电效应的概率随电子束缚的紧密程度而很快增加。当光子能量比 K 壳层电子的结合能 ε_K大时，K 壳层电子对光电效应的贡献最大；当光子能量比 K 壳层电子的结合能小而又比 L 壳层电子的结合能大时，K 壳层电子不能发生光电效应，L 壳层电子起主要作用；可见光通常只能产生外层电子的光电效应。

高能光子与原子发生光电效应的截面可用量子力学玻恩近似方法计算，对于光子能量比 K 壳层电子的结合能稍大的情况下，K 壳层电子发生光电效应的截面为[1,6]

$$\sigma_K \cong 2^{5/2}\alpha^4\varphi_0 Z^5\left(\frac{mc^2}{h\nu}\right)^{7/2} \tag{5.1.4}$$

其中，$\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0 \hbar c$ 是精细结构常数，φ_0是汤姆孙散射截面

$$\varphi_0 = \frac{8}{3}\pi r_e^2 = 6.651 \times 10^{-29}\mathrm{m}^2 \tag{5.1.5}$$

$r_e = e^2/4\pi\varepsilon_0 mc^2$是电子的经典半径。由此可见，光电效应截面正比于原子序数的5次方，随光子能量减小很快增加。因此，重元素的光电效应比轻元素的强得多，而低能光子又比高能光子的光电效应截面大得多。当光子能量等于电子的结合能时，光电效应的截面最大，光子能量小于电子的结合能时，不能产生该壳层的光电效应，只能产生更外壳层电子的光电效应，它的光电效应截面随光子能量减小也有同样很快增加的情况。图5.1.1给出铅的光电效应吸收系数随光子能量的变化关系[3]，后面将给出吸收系数与吸收截面有正比的关系。由图5.1.1可见，有明显的吸收峰，称为吸收边，图上有K吸收边、L吸收边、M吸收边，对应于不同壳层的电子结合能。由于以前讲过的壳层能级分裂情况，L吸收边又精细地分为三个：L_{I}，L_{II}和L_{III}；M吸收边分为5个。

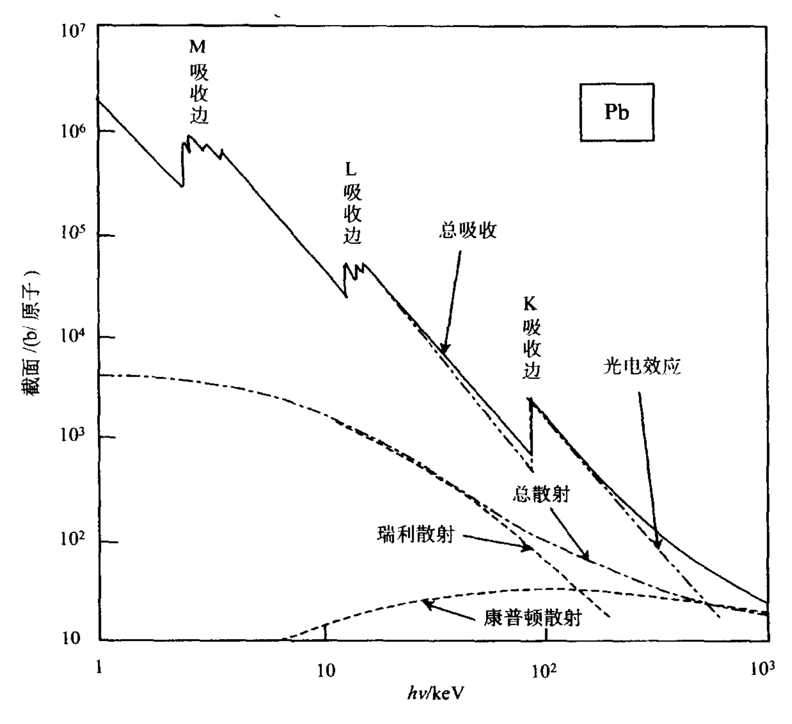


图5.1.1　铅的吸收系数与入射光子能量的关系

实际上吸收曲线在吸收边附近还更复杂,形成吸收曲线的精细结构,这已经在第一章中讨论过了。

图 5.1.2 给出光电子发射的角分布随入射光子能量的变化关系[2],使用极坐标,0°方向为入射光子方向,光子能量用 $\eta = h\nu/mc^2$ 表示。由图 5.1.2 可见,在光子能量很低时,光电子的发射方向主要是在垂直于入射光子方向;随着光子能量增大,向前方向发射的光电子数增多;当光子能量很大时,光电子将沿着光子入射方向发射。

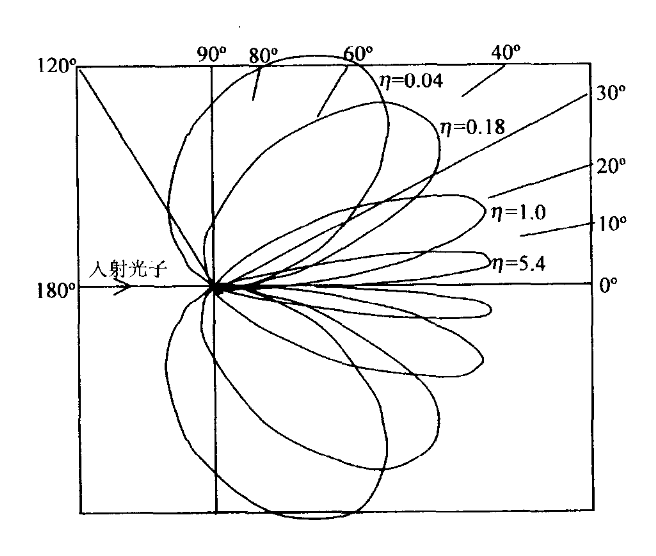


图 5.1.2 光电子发射的角分布

二、汤姆孙散射和康普顿散射

光子通过物质时除了发生光电效应而被物质完全吸收外,还可能不被物质吸收,只是发生了散射作用,光子依然存在。本节所讨论的是光子被物质中原子的电子的散射。

光子被自由电子的散射叫康普顿(A.H. Compton)散射,在低能情况下又叫汤姆孙散射。光子被自由电子的散射在等离子体物理和天体物理中经常会碰到。在原子物理范畴内,它们实际上是光子的能量比原子中电子的束缚能大很多时所发生的光子与束缚电子的散射,这时可近似地把这个束缚电子看作是自由电子。汤姆孙散射和康普顿散射的区分是历史原因形成的,汤姆孙散射用经典的波动理论处理,康普顿散射用现代的光子理论处理,两者本质上是一回事,康普顿散射是普适的,汤姆孙散射是康普顿散射的低能极限[7]。

康普顿效应是1923年由康普顿和我国物理学家吴有训一起首先在实验中发现的，他们用波长 $\lambda_0 = 0.07126\text{nm}$ 的钼的特征X射线入射在石墨散射体上，在不同散射角 θ 处测量散射光强的波长分布。图5.1.3给出0°，45°，90°和135°的测量结果[3]。实验发现，在散射光中除了有与入射光波长 λ_0 相同的成分之外，还有波长更长的新成分 λ，两者差 $\Delta\lambda$ 只与散射角有关，与散射物质和入射光波长无关。

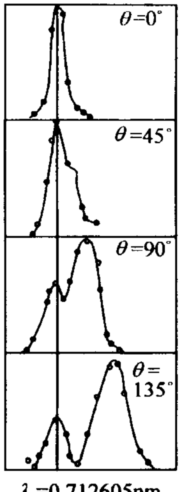


图5.1.3 康普顿散射与角度关系

康普顿散射不能用经典电磁理论解释，必须用光量子理论来处理，把光子看作为粒子，与初始为静止的电子发生碰撞，利用相对论的能量和动量守恒定律可以得到以下有用的公式

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1+\alpha(1-\cos\theta)} \tag{5.1.6}$$

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mc}(1-\cos\theta) \tag{5.1.7}$$

$$T_e = h\nu_0 - h\nu = \frac{h\nu_0(1-\cos\theta)}{1-\cos\theta+1/\alpha} \tag{5.1.8}$$

式中 α 是用 $h\nu/mc^2$ 表示的光子能量。

用量子力学狄拉克公式计算，当入射光子是非极化时，克莱因(O. Klein)和仁科(Y. Nishina)得到了康普顿散射的微分截面公式[1,8]

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_c}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{r_e^2}{2}\left\{\frac{1}{[1+\alpha(1-\cos\theta)]^2}\left[1+\cos^2\theta+\frac{\alpha^2(1-\cos\theta)^2}{1+\alpha(1-\cos\theta)}\right]\right\} \tag{5.1.9}$$

图5.1.4上曲线是对不同 α 值算得的 $\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 与 θ 的关系曲线，即角分布的极坐标曲线[1,2]，截面单位是每个电子 $10^{-26}\text{cm}^2/\text{s}_r$。由图可见，在光子能量很小时，出射电子的发射方向接近各向同性；随着光子能量增大，向前方向发射的电子数会增多；当光子能量很高时，电子将沿着光子入射方向发射。对立体角积分可以得到总截面[1]

$$\sigma_c = 2\pi r_e^2\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha}-\frac{1}{\alpha}\ln(1+2\alpha)\right] + \frac{1}{2\alpha}\ln(1+2\alpha)-\frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2}\right\} \tag{5.1.10}$$

以上结果是单个电子的截面公式，一个原子有 Z 个电子，如果假设入射光子的能量比所有电子的结合能都大很多，那么一个原子的康普顿散射截面近代地等于上面公式再乘以 Z。

比较公式(5.1.4)和(5.1.10)可见，康普顿效应对原子序数和能量的依赖远不如光电效应那样强烈。它与 Z 的一次方成正比，与能量关系复杂，大致在低能时

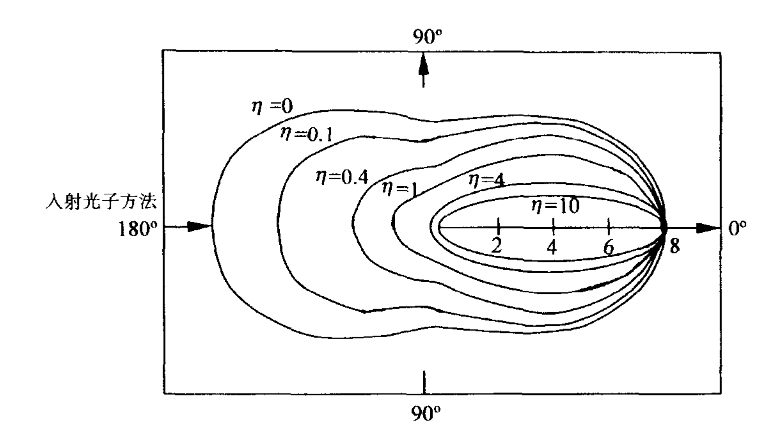


图 5.1.4 康普顿散射的微分截面

很小,随能量增加而增大,高能时又变小。

在入射光子能量较低并满足 $\alpha \ll 1$ 的情况下,康普顿散射截面和散射光子的能量表达式可以简化为

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_c}{\mathrm{d}\Omega} = \frac{1}{2} r_e^2 (1 + \cos^2\theta)$$

$$\sigma_c = -\frac{8\pi}{3} r_e^2$$

$$h\nu \approx h\nu_0 \tag{5.1.11}$$

这些就是汤姆孙散射情况下所得到的公式。也就是说汤姆孙散射是康普顿散射的低能极限,在 θ 为小角度散射情况下两者也趋于一致。所以,光子被自由电子的散射可统一地用康普顿散射解释。

以上的讨论实际上是光子包括较高能量的光子与低能电子的散射,这种光子通常是 X 射线或 γ 射线,当然,也可以是普通的可见光与紫外光子。由于激光束的出现,我们可以研究低能光子与高能加速器产生的电子束的相互作用现象。在这种情况下,散射光子的能量不是减少而是增加,有时也把这种情况称为逆康普顿散射[9]。

为此,可以先在与电子一起运动的“电子静止系”中处理逆康普顿散射,这时仍可以用上述康普顿散射公式,然后通过洛伦兹变换再由电子静止系回到实验室系,这就会得到相应的关系式。当洛伦兹因子 $\gamma \gg 1$(即 $\beta \approx 1$),并且 $\gamma h\nu_0 \ll mc^2$ 的情况下,散射光子能量为[9]

$$h\nu = h\gamma^2 \nu_0(1-\beta\cos\psi)(1+\cos\psi') \tag{5.1.12}$$

式中，ψ 为实验室系中入射光子方向与入射电子方向的夹角，ψ'为在电子静止系中散射光子方向与入射电子方向的夹角。在光子与电子的 0°对撞情况下，$\psi=0$，因而 $h\nu\approx0$；在光子和电子的 180°对撞和光子背散射情况下，$\psi=\pi$，$\psi'=0$，因而有

$$h\nu = 4\gamma^2 h\nu_0 \tag{5.1.13}$$

散射光子的能量有最大值。例如，光子能量为 2eV 的激光束与能量为 1GeV 的电子对头撞，后向康普顿散射光子的能量为 32MeV。这是一种产生单能高能光子束的方法。

三、瑞利散射和共振散射

在图 5.1.3 的康普顿实验中的波长不变成分主要是光子与束缚电子的弹性散射，称为瑞利散射。实验发现，如果改变散射物质的种类，随着散射物质原子序数 Z 的增大，不变波长成分的弹性散射强度增加，改变波长成分的非弹性散射，即康普顿散射的强度减少。我们从两种散射机制的不同很容易理解这个现象。对于较轻的原子和重原子中结合较松的外层电子，如果它们的结合能比入射光子的能量小很多，我们可以近似地当作是光子与自由电子的作用，这部分是康普顿散射成分；而入射光子与结合能大的内层电子作用产生的则是瑞利散射成分。但随着 Z 增大，电子的结合能增大，具有较大能量的内层电子的数目增多，因而与束缚电子的散射增强，瑞利散射成分增大。

当然，实际情况不是这样截然分开的。一般情况下，原子中的电子都是被束缚的，康普顿散射只是光子被原子中电子的非弹性散射的高能极限，改变波长成分的非弹性散射也应该考虑电子被束缚的影响。光子与束缚电子作用的理论计算是相当复杂的，可以把它看作是二次过程。一个光子被原子吸收，电子跃迁到虚激发态，然后返回初态，放出另一个光子，这就是瑞利散射，散射光子的能量与入射光子的相同，是弹性散射过程，光子的动量变化被原子作为整体吸收了，总散射强度是被原子中各个电子散射的辐射振幅相加后平方。如果作用后电子未返回初态，电子吸收某些动量后到达连续态，因而散射光子的能量变小，并且可以是连续变化的，这就是康普顿散射；如果电子回到某个激发态或比初态能量更低的分立态，则散射光子的能量也要变小或变大，这就是拉曼散射，将在第三节详细讨论。上述非弹性散射中被各个电子散射的辐射之间没有位相关系，总的散射强度是原子中各电子的散射强度相加。不过所有这些计算都是困难的，要用近似计算[1,10,11]。

对于瑞利散射，理论计算和实验结果表明，随着散射角度 θ 的减少、散射体原子序数 Z 的增加和入射光子能量 $h\nu$ 的减少，瑞利散射截面很快增加。因此，与康普顿散射比较，光子能量较低时，瑞利散射截面将超过康普顿散射截面，重散射体

和小散射角情况下,瑞利散射更加重要。

当光子能量很小时,可以用类似推导汤姆孙公式的方法得到经典的瑞利散射截面公式。这时电子可以看作是束缚在原子内的谐振子,其固有频率为 ν_0。设入射电磁波频率为 ν,则有公式

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_R}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{\mathrm{d}\sigma_T}{\mathrm{d}\Omega}\left[\frac{\nu^4}{(\nu_0^2-\nu^2)^2}\right] \tag{5.1.14}$$

在高频率 $\nu\gg\nu_0$情况下,就回到了汤姆孙公式。在低频率 $\nu\ll\nu_0$情况下,就导致光学中的瑞利散射的 $1/\lambda^4$依赖性公式

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_R}{\mathrm{d}\Omega}=\frac{\mathrm{d}\sigma_T}{\mathrm{d}\Omega}\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^4=\frac{\mathrm{d}\sigma_T}{\mathrm{d}\Omega}\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^4 \tag{5.1.15}$$

还有一种特殊的不改变能量的散射是共振散射[11,12],这时入射光子能量正好等于原子基态与共振能级的能量差。我们知道,许多元素的简单光谱主要是一条或两条很强的谱线,例如最熟悉的钠黄光是 589.0 和 589.6nm,它们一般是从受激态跃迁到基态的允许电偶极辐射中波长最长的光谱线,称为共振谱线,相应的激发能级就是共振能级。如果用钠黄光照射与金属钠达到平衡的钠蒸气时,加热温度达到 100℃后,将会发现有散射光,它们主要集中在与入射光垂直的方向上,这就是共振散射引起的共振荧光。随着加热温度提高,共振荧光迅速增强,达到 200℃时,整个钠蒸气泡都会发出共振荧光。

瑞利很早就发现,用偏振光激发时,产生的共振荧光也是偏振的。之后汉勒(W.Hanle)等人发现弱磁场(几高斯)可以破坏此种偏振性,称为汉勒效应。所加的磁场使偏振信号减小到一半处的磁场全宽度 ΔB 满足关系

$$g_J\mu_B\Delta B=\Gamma=\hbar/\tau \tag{5.1.16}$$

式中,μ_B是玻尔磁子,g_J是受激能级的朗德因子,Γ 和 τ 是这个能级的宽度和寿命。因此使用汉勒效应方法已经成为测量原子和分子的受激能级寿命的最可靠方法之一。

除了上述光子与原子中电子的各种散射之外,在光子能量大于 1MeV 以上时,光子与原子核作为整体且依赖核能级的核共振散射和不依赖核能级的核汤姆孙散射、与物质作为整体且依赖核能级的无反冲核共振散射(即穆斯堡尔效应)以及和个别核子的核康普顿散射等,也会重要起来。

总起来看,康普顿散射是瑞利散射不考虑束缚能效应的极限。当光子的能量比电子的束缚能大很多时,主要是康普顿散射;当光子能量逐渐减小时,瑞利散射的作用逐渐增强,在图 5.1.3 所示的散射能谱上可以同时看到不改变能量的瑞利峰和改变能量的康普顿峰;当光子能量正好与原子的共振激发能量相等时,共振散

射变得重要起来。

四、吸收定律

在光学中用指数减弱规律描述一束光通过物质时的吸收情况,上一章中也用了吸收定律,现在从原子作用观点来推导这一公式。一束平行光实际上是由许许多多的光子组成,设这束光通过吸收层前有 I_0 个光子,通过吸收层厚度 x 后有 I 个光子。光子数目的减少或者是由于光电效应或电子对效应而消失,或者是由于散射偏离原来的方向而丢失。这种作用造成光子一个一个地从光束中移走。由于一个光子究竟与哪一个原子或分子作用完全是偶然的,在时间上互相没有关联,当光束平行入射,光子的数目足够多,通过的物质厚度 dx 足够小时,被移去的光子数 $(-\Delta I)$ 统计上正比于 Δx 和 I,写为等式即为

$$-\Delta I = \alpha I \Delta x \tag{5.1.17}$$

α 是比例系数,称为吸收系数,与光子的能量有关,不同物质的数值也不同,也即与原子序数 Z 有关。对于一定能量的光子和确定的物质来说,α 为常数。α 的单位用 m^{-1},有时也用质量吸收系数 $\alpha' = \alpha/\rho$,单位是 m^2/kg。由式(5.1.17)可得 α 的物理意义

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I \Delta x} \tag{5.1.18}$$

$(-\Delta I/I)$ 表示一个光子通过物质距离 Δx 而与物质发生作用的概率,α 即为光子通过物质单位厚度与物质发生作用的概率。截面 σ 是一个光子通过单位面积物质内与一个原子的作用概率,如果单位体积内有 N 个原子,不考虑共振散射造成的吸收,可以得到 α 与 σ 的关系为

$$\alpha = N\sigma = N(\sigma_{光} + \sigma_{对} + \sigma_{康} + \sigma_{瑞}) \tag{5.1.19}$$

这里 $\sigma_{光}$、$\sigma_{对}$、$\sigma_{康}$ 和 $\sigma_{瑞}$ 分别是由于光电效应、电子对效应、康普顿散射和瑞利散射的截面,因而有

$$\alpha = \alpha_{光} + \alpha_{对} + \alpha_{康} + \alpha_{瑞} \tag{5.1.20}$$

由于平均自由程 λ 表示光子通过物质时与原子发生一次作用所走过的平均距离,因此有关系

$$\lambda = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{N\sigma} \tag{5.1.21}$$

上面讨论的几种效应是相互竞争的,反映在公式中总截面和总吸收系数是各部分贡献的相加,它们的相对重要性取决于 Z 和 $h\nu$,图 5.1.1 给出铅的总吸收系

数和各种效应的吸收系数与光子能量的关系。粗略地说,光电效应在低能高 Z 区占优势,康普顿效应在中能特别是低 Z 区占优势,而瑞利散射在很低能量和较高 Z 物质中尤其是在小散射角情况下才起重要作用。

在入射光强较小时,即线性吸收情况下,α 不依赖 I,对于确定的吸收物质和光子能量,α 为常数,将式(5.1.17)积分就得到了指数吸收定律,也叫朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律

$$I = I_0 e^{-\alpha x} = I_0 e^{-N\sigma x} \tag{5.1.22}$$

或

$$\ln \frac{I_0}{I} = N\sigma x \tag{5.1.22a}$$

根据前面的讨论,指数吸收规律仅对平行入射光子束才成立,它已经在实际工作中得到很多应用,当选用一定能量的辐射时,确定的工作物质的吸收系数是常数,如果测量经准直的射线通过工作物质的减弱,就可以由公式确定射线穿过的物质厚度或密度,从而制成利用 X 射线或 γ 射线的厚度计、浓度计、料位计等 。

图 5.1.1 吸收曲线上的吸收边也常被用来制成 X 射线的过滤片,图上的 K 吸收边能量相应于使 K 电子电离的入射 X 射线能量,它比该元素的 K 壳层 X 射线(即 KX 射线)能量大。也就是说,某元素的 KX 射线能量正好落在该元素 K 吸收边左边的吸收系数较小的区域。因此对于某元素产生的 X 射线,通常除含有它的 KX 射线外,还有连续谱,如果使它通过用该元素制成的薄片后, 它的 KX 射线容易通过,而它的连续谱很大部分被吸收而大大减弱。

§5.2　激光光谱学中常用的激光器

本节讨论的激光器及分类不是传统光学中的写法,而是着重讨论在原子分子物理研究领域的激光光谱方法常用的激光器。这里最重要的是要求频率能在较宽范围内连续可调,因此着重讨论普遍使用的液体染料激光器和固体钛宝石激光器以及它们所用的泵浦光源。

一、产生激光的基本条件[11~15]

激光由于单色性能好和单色亮度高而使经典的吸收光谱和荧光光谱等应用范围大大扩展,并发展了许多新的激光光谱学技术,从而使一些常规灯不能激发和测量的能级能被研究,大大扩展了原子分子物理学许多领域的研究工作范围。

我们知道,激光(Laser)是辐射的受激发射的光量子放大(light amplification by stimulated emission of radiation)的缩写,它的光强度是通过辐射的受激发射而被增

强。但处于热平衡状态的介质,粒子数在能级上的分布服从玻尔兹曼分布,由式(3.2.22)决定,在涉及电子态跃迁的情况,由于能级间隔远大于 kT,通常原子分子处在它的能量最低的基态上,上能级的粒子数 N_k 远小于下能级的粒子数 N_i,因此介质不可能成为辐射的放大器,只能是吸收器。产生激光的基本条件之一是激光跃迁的上下能级之间必须实现粒子数反转,即 $N_k/g_k > N_i/g_i$。为了实现粒子数反转,激光介质能级的粒子数必须具有非热平衡分布。非热平衡体系会自发地趋向于热平衡状态,为了维持粒子数反转,需要有外界能源不断地泵浦介质,使之保持在非热平衡状态。所有的激光器都需要合适的泵浦机制,有效地把外部能量耦合到激光介质中,并作为激光能级之间的能量存储于介质中,再经由受激辐射过程变成相干辐射能量以激光形式输出。

下面来讨论实现粒子数反转的必要条件。如图 5.2.1 所示,设两个能级的平均寿命为 τ_k 和 τ_i,由式(4.1.5),它们的总衰落速率 $1/\tau_k$ 和 $1/\tau_i$ 是由到较低能级 j 的自发跃迁概率 A_{kj} 和 A_{ij} 之和以及由于与电子或中性原子碰撞而进一步减少粒子数的速率来确定,例如,上能级的总衰落速率

$$\frac{1}{\tau_k} = \sum_j A_{kj} + N_e\sigma_{ke}\bar{v}_e + N_a\sigma_{ka}\bar{v}_a$$

图 5.2.1 两能级的粒子数平衡

式中,σ_{ke} 和 σ_{ka} 分别是处于 k 能级的粒子与电子和中性原子碰撞而引起粒子数减少的截面,N_e 和 N_a 及 $\bar{v}_e$ 和 $\bar{v}_a$ 分别为电子和中性原子的密度及平均速度。通常 $1/\tau_k$ 和 $1/\tau_i$ 主要由第一项辐射衰落速率决定。如果系统处于稳态,上、下能级的总粒子数密度的变化速率为零,若 $h\nu_{ki}$ 处的辐射强度可忽略,上、下能级的原子的总产生率为 S_k 和 S_i,则有

$$\frac{\mathrm{d}N_k^0}{\mathrm{d}t} = -\frac{N_k^0}{\tau_k} + S_k = 0$$

$$\frac{dN_i^0}{dt} = -\frac{N_i^0}{\tau_i} + S_i + A_{ki}N_k^0 = 0$$

于是处于平衡的上、下能级的粒子数密度为

$$N_k^0 = S_k\tau_k$$

$$N_i^0 = (S_i + S_kA_{ki}\tau_k)\tau_i \tag{5.2.1}$$

因此,要求达到稳态粒子数反转 $N_k^0/g_k > N_i^0/g_i$ 的条件是

$$\frac{N_k^0 g_i}{N_i^0 g_k} = \frac{S_k\tau_k g_i}{(S_i + S_kA_{ki}\tau_k)\tau_i g_k} > 1 \tag{5.2.2}$$

我们来分析这个条件。当下能级的泵浦产生速率 S_i 远小于上能级自发衰变下来的速率 $A_{ki}N_k^0$ 时,有 $(1/A_{ki}) > (g_k/g_i)\tau_i$,大体上产生粒子数反转的条件就是上能级的寿命 τ_k 必须大于下能级的寿命 τ_i。另一方面,如果 $A_{ki}N_k^0 \ll S_i$,则有 $S_k\tau_k g_i > S_i\tau_i g_k$,大体上要求 $\tau_k > \tau_i$ 以及 $S_k > S_i$。因此,产生连续稳定激光的条件是选择有利的寿命比和激发机制,使大体上上能级寿命大于下能级寿命,上能级的泵浦产生速率大于下能级的泵浦产生速率。当下能级寿命比上能级寿命长时,常常只能产生能级瞬时反转,此反转很快被下能级原子的积累破坏。

二、液体染料激光器[11,12,14,15]

在激光光谱学中,一般要求使用的激光器的频率应能连续可调,由于原子分子的能级分布很宽,要求激光器的调频范围很宽。但普通激光器输出的是单色光,只能在多普勒增宽的增益曲线带内连续调频,而这调频范围太窄,并不适用于光谱学应用。激光光谱学中最常用的调频激光器是染料激光器和新近发展的掺钛蓝宝石激光器或叫钛宝石激光器。它们能提供从近红外到紫外范围内调频相干激光,借助于光学谐波和激光差频还可使光谱区域扩展到远红外和真空紫外。它们既可以用脉冲方式输出,又可以在连续波状态输出。

染料激光器使用有机染料分子溶液,1966 年发现。这种溶液有覆盖很宽的强吸收光谱和荧光光谱,如图 5.2.2 右图所给的激光染料罗丹明 6G 的乙醇溶液的吸收光谱和荧光光谱所示。它们不完全重叠,这是由它们的能级特性决定的。左图为典型的染料分子能级示意图,S_0、S_1、S_2、…为单态,T_1、T_2、…为三重态,图上画出振动能级,转动的未画。强的吸收光谱和强荧光光谱发生在多重性相同的态间跃迁,由于电子态跃迁也包含振动和转动跃迁,因此形成的是宽的连续能带,宽度达几十到上百 nm,如右图所示。吸收带由 $S_0 \rightarrow S_1$ 确定,当染料被波长在吸收带中的泵浦光照射后,分子从 S_0 基态的某个热布居振转能级 S_{00} 激发到 S_1 的某个振动能级 S_{1k} 后,该分子与其他分子在 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ s 弛豫时间内迅速碰撞而把多余振

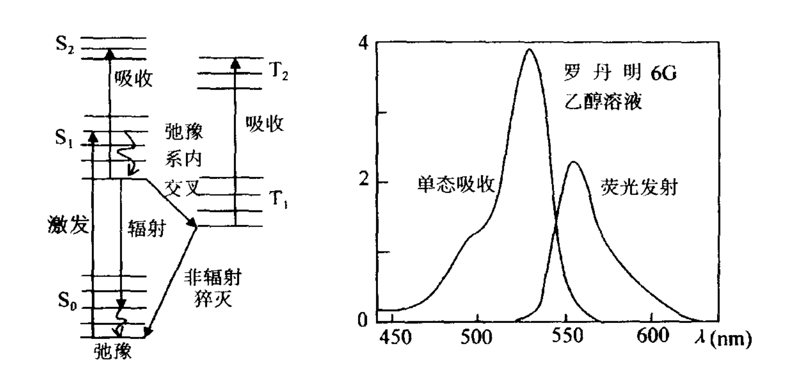


图5.2.2 染料分子的能级和吸收与发射光谱[12]

动能量耗散掉无辐射跃迁到 S_1态的最低振动能级 S_{10},然后通过自发辐射(寿命约为 10^{-9}s)跃迁到基态 S_0的任意某个振动能级 S_{0i},由于泵浦上去布居的能级一般在 S_{10}上,而经辐射下来的能级又在较高的振动能级,因而与泵浦辐射相比,发射光的能量较小,波长较长,发生红移,如右图所示。最后非辐射弛豫使分子回到电子基态 S_0的 $v=0$ 最低振转能级 S_{00}。

由于染料分子与溶液的强烈作用,如上一章讨论的,这些间隔很小的振转能级被碰撞而大大增宽,以致不同的荧光线完全重叠,因此,吸收和荧光谱均是由一个宽的连续带组成,它们是均匀展宽。

如果泵浦辐射的强度很高,超过约 $100\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$,则在 S_1的 S_{10}和 S_0的某个较高振转能级 S_{0i}间可以达到粒子数反转,这是因为 S_{10}的寿命大于 S_{0i}的寿命。于是除被分子的吸收带有效地重叠部分外,激光振荡几乎在整个荧光带中是可能的。这是四能级系统,能量转换效率较高。当无频率选择反馈时,染料激光器将在荧光曲线的峰附近宽约 1~5nm 的带中振荡,当用波长选择反馈的激光腔,则可得到波长在上述振荡带中连续调节的窄频单色激光。

但情况并不是如此理想,有些过程会猝灭此分子荧光跃迁,从而降低激光器效率。其中最重要的是 S_1到基态的非辐射弛豫$S_1\to S_0$和不同多重态间交叉 $S_1\to T_1$。三重态 T_1为亚稳态,寿命 $\tau_T=10^{-3}\sim10^{-7}$s,使大量分子聚积在上面。如 $T_1\to T_2$的允许跃迁吸收带与 $S_1\to S_0$荧光带重叠,则此吸收又可引起附加的腔损耗,从而猝灭激光。为此常加入少量化合物,通过自旋交换碰撞造成非辐射 $T_1\to S_0$跃迁,减小 T_1寿命。

改变有机染料种类、浓度、溶液 pH 值、温度、液槽长度时,可以改变染料激光器的波长范围,使从近紫外到近红外,即 300nm ~ 1.2μm。用倍频和混频技术还可

以使可调范围扩大到 100nm ~ 4μm。但方便、成本低的范围是 520 ~ 710nm 可见光区。如常用的罗丹明 6G 的输出激光波长为 589.7 ~ 642.7nm,紫外的染料寿命较短,且要用紫外激光泵浦或通过倍频得到,因而价格昂贵,如 E392E 染料(输出波长 375 ~ 410nm)的工作寿命仅 40W·h。

三、钛宝石等固体激光器[13~17]

除了常用的可调频的液体染料激光器外,可调谐的固体激光器也可用在原子分子物理研究中,特别是近年来固体钛宝石可调频激光器得到很多应用。它是在蓝宝石中掺入钛离子Ti^{3+},成分是 $Ti:Al_2O_3$,调频范围是红外,660 ~ 1100nm,可以用脉冲方式和连续波方式工作,在室温下工作,输出能量很大,连续工作可达 2 ~ 3W。特别是对波长范围大于 700nm 的情况,它比染料激光器优越。这是由于它有高的输出功率,好的频率稳定性和小的线宽。

晶体和非晶体能调频是由于在它们里面加入原子或分子离子杂质,由于这些离子和基质晶格的强烈相互作用而引起离子能级展宽和移动。光学泵浦使从基态S_0进入激发态 S_1,如图 5.2.3 所示。由于声子耦合作用,激发态是一条能带,它一般跃迁到比较低的振动能级 S_2上而产生许多重叠的荧光带,然后由于离子声子作用很快弛豫到原来基态。如果这些荧光带足够重叠,就是连续可调激光。

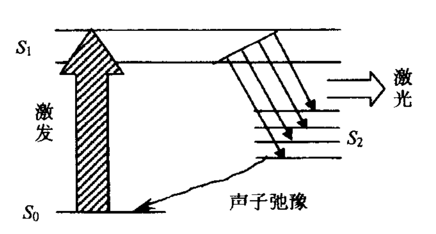


图 5.2.3　固体调频激光器的能级图

半导体有禁带和导带,也可以作激光器,现在大量用作光盘(compact disc, CD)的固定波长光源,在原子分子物理中有用半导体激光器作用在 GaAs 晶体上产生极化电子束。半导体激光器的光谱范围由半导体种类决定,通常在红光和红外,例如,GaAs 可在室温下工作,如 AlGaAs/GaAs 异质结激光器是 780nm 红外光源,InGaAIP是红光源,现在用Ⅲ-Ⅳ族 GaN 并正在研究Ⅱ-Ⅵ族半导体 ZnO 等作蓝光和绿光半导体激光器[15,18]。

还有一些固体激光器的输出波长也是固定的,如下面介绍的 Nd:YAG 激光器。固体激光器的调频范围由掺杂离子和基质种类决定,基本在红光和红外,大多运行在脉冲方式,少数也能连续波工作,如钛宝石激光器和某些半导体激光器。

四、其他激光器和泵浦光源[11~16]

要使可调频激光器工作还需要泵浦光源,最常用的泵浦光源有闪光灯、半导体激光器、Nd:YAG 激光器、准分子激光器和氩离子激光器。当然,用作泵浦的激光器也可以直接用在某些不用连续调频的激光光谱实验中。

闪光灯一般用脉冲氙灯,输出连续光谱 300~800nm,脉冲重复频率 1~100Hz,脉冲宽度较大,0.3μs~1ms,脉冲能量也很大,可达 5000mJ,它的峰值功率较小,$10^2 \sim 10^4$W。

Nd:YAG 激光器[13~15]是掺钕的钇铝石榴石激光器,利用如图5.2.4所示的钕离子(Nd^{3+})的能级。这类激光器一般是脉冲式工作,过去用氙灯作光泵激励,现在用半导体激光器泵浦,使从基态$^4I_{9/2}$到S_1能带,它们迅速弛豫到上激光能级$^4F_{3/2}$。$^4F_{3/2}$是亚稳能级,寿命较长,满足激光形成条件。激光输出波长为 1.06μm,一般工作是用二倍频 532nm、三倍频 355nm 和四倍频 266nm。

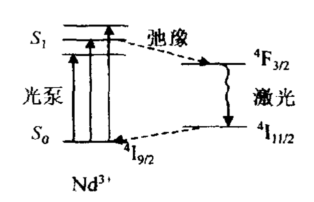


图 5.2.4 Nd:YAG 晶体的能级图

但脉冲激光器的应用常要求有很高峰值功率,因此常采用调 Q 装置[11,17],Q 是谐振腔的品质因子,表示腔损耗大小

$$Q = 2\pi\nu \cdot \frac{\text{腔内储存能量}}{\text{每秒损失的能量}} \tag{5.2.3}$$

ν 是激光频率。如果有意在腔内加一个可变化的损耗,例如一个快速转动的镜子,在光激发初期把它调得很大,即调 Q 值很低,使激光振荡不能形成,从而造成较大的粒子数反转。当粒子数反转达最大值时,突然减小损耗,增加 Q 值,即镜子表面法线与共振腔轴符合。因此积累的能量很快在极短时间内释放出来,从而得到很大的激光功率。由于采用调 Q 技术,激光脉冲时间压缩到 1~20ns,输出峰值功率可达 10^9W。另外调 Q 激光器固有的短脉冲长度(5~100ns)有效地消除了染料激光器的三重态吸收问题(在这么短时间内三重态来不及积累很多)。因而效率可高达 50%,使输出激光功率很大。

准分子已在分子的能级结构一章介绍过,它一般是由双原子形成的,它的平衡解离能 D_e 很小,基态不稳定而自动解离成两个原子,如果它有一个稳定的激发态,它的两个基态原子以及一个基态原子与一个激发态原子形成分子的势能曲线如图 5.2.5 所示。基态的解离速率很快,在 $10^{-12} \sim 10^{-13}$s 内解离,因此它本身就是一种理想的形成可调谐激光的介质。输出功率决定于稳定的上能级的激发率,这通常是用高压大电流电子束源或快横向放电泵浦去激发产生准分子,准分子的形成过程很复杂,可能是电子与原子碰撞使激发形成,或电离后再与另外的原子、分子或

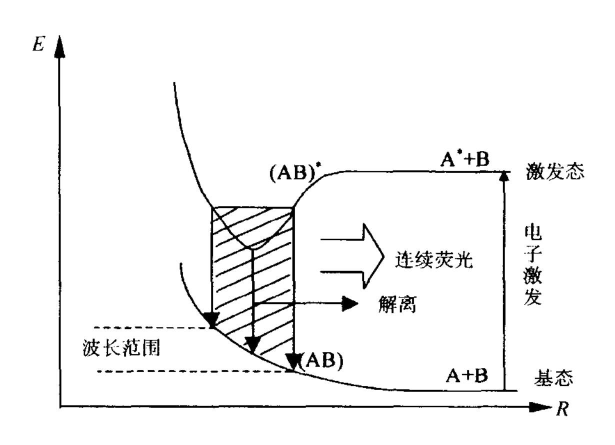


图 5.2.5 准分子的势能曲线

离子碰撞而形成准分子。作为真空紫外激光器,准分子激光器工作在脉冲方式,波长范围在157～357nm,决定于下能级排斥势的斜率和上能级核间距,重复频率 1～200Hz,脉冲宽度一般 5～200ns,用它泵浦染料激光器,峰值功率可达 10^7W。现在常用的准分子激光器[14,15]有 KrF(248nm)、ArF(193nm)、F_2(157nm)和 XeCl(308nm),如 KrF 激光器的工作介质是 90%的 Ar、9.5%的 Kr 和 0.5%的 F_2的混合气体。

氩离子激光器[12,15]利用 Ar^+ 的 $3p^44p \rightarrow 3p^44s$ 跃迁产生,波长在蓝和绿范围,最强的两条输出波长是 514.5 和 488.0nm,是连续波工作方式。要泵浦连续运转的染料激光器要求有很高的强度才能造成粒子数反转,这是用氩离子激光器的紧聚焦光束实现的。用它泵浦染料激光器可达平均输出功率 0.1～5W。气体氩离子激光器像氦-氖激光器一样,本身的粒子数反转泵浦是靠高电压气体放电实现的。

以上只是给出几种最常用的泵浦光源,不同的泵浦光源对调频激光器性能有相当的影响。例如,染料激光器的波长范围与泵浦源种类有关,泵浦源还影响它的其他性能,表 5.2.1 给出不同泵浦源的染料激光器的典型工作状况。

表 5.2.1 不同泵浦源的染料激光器的典型工作状况[12,13]

泵浦源	可调波长范围 /nm	脉冲宽度 /ns	脉冲功率 /W	脉冲能量 /mJ	重复频率 /s^{-1}	平均输出功率 /W
准分子激光器	157～985	5～200	$\leqslant 10^7$	≤300	1～300	0.1～10
N_2激光器	370～1020	1～10	$\leqslant 10^5$	≤1	$\leqslant 10^3$	0.01～0.1
闪光灯	300～800	300～10000	10^2～10^4	≤5000	1～100	0.1～200
Ar^+激光器	300～1100	—	—	—	—	0.1～5
Nd:YAG 激光器	400～920	5～20	10^5～10^7	10～100	10～30	0.1～1
铜蒸气激光器	530～890	30～50	10^4～10^5	≈1	10^4	≤10

§5.3 常用的激光光谱学方法

一、激光光谱学特点

能量为 $h\nu$ 的光子与原子分子 A 作用可以使它们激发或电离,称为光吸收或光电离

$$h\nu + A \rightarrow A^* \qquad \text{光吸收}$$

$$h\nu + A \rightarrow A^+ + e \qquad \text{光电离}$$

由于光子动量很小,一般情况下原子反冲动能可忽略,原子激发能 E_j 和电离能 E_i 分别为

$$E_j = h\nu \tag{5.3.1}$$

$$E_i = h\nu - T_e \tag{5.3.2}$$

通常使用的吸收光谱学方法通过测量吸收峰的能量 $h\nu$ 值得到激发能,为了得到电离能,常使用下一章讨论的电子能谱方法,通过测量入射光子能量 $h\nu$ 和光电子动能 T_e 值得到。为了说明激光光谱法的优点,我们先简略地介绍一下最常用的经典吸收光谱学方法。

光谱学中一般常用的光源是宽带连续白光源,如高压汞灯、氙闪光灯等。它经由透镜 L_1 准直成平行光后通过样品吸收池,如图 5.3.1 所示,透射光经透镜 L_2 聚焦进入光谱仪或单色仪。测量透射光强 $I_T(\lambda)$ 和入射光强 $I_0(\lambda)$[或参考光强 $I_R(\lambda)$]与波长 λ 的关系曲线可得到吸收谱

$$I_A(\lambda) = a[I_0(\lambda) - I_T(\lambda)] = a[bI_R(\lambda) - I_T(\lambda)]$$

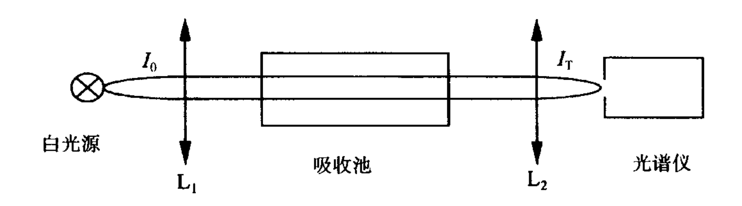


图 5.3.1 经典光吸收法

其中 a 和 b 是考虑到 I_R 和 I_T 的损失(如室壁反射)后的与波长无关的常数。由吸收谱可得到一系列的吸收峰,相应于原子的各个激发能,这就是吸收光谱法。也可以在其他方向(如 90°方向)用滤光片和光电倍增管测量被激发原子放出的荧光或拉曼光,这就是荧光光谱法和拉曼光谱法。

在可调频的激光发现之前,要对原子或分子的单个能级作有选择性的激发是很困难的,特别是分子能级。只有在少数情况才行,如用原子的共振线。因此使用普通光谱方法来研究原子或分子能级结构是相当困难的。

由于激光具有的特点,用激光光源代替普通光源作的激光光谱方法具有常规光谱方法无法比拟的优点,最主要有三点:

(a)不用单色器就具有很高的光谱分辨本领 $10^{-5} \sim 10^{-6}$,采用各种消多普勒增宽技术,甚至可以达到 $10^{-8} \sim 10^{-12}$,最好的可达 10^{-14}。因此用激光光谱方法可以使光谱测量的分辨达到并超过自然线宽给出的极限,用于原子分子能级的超精细结构研究具有很好的优越性。

(b)有高的时间分辨本领。采用各种压缩激光脉冲宽度的方法,不但已经可以做到 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ s 时间分辨,称为皮秒(1ps = 10^{-12}s)激光技术,现在已经可以做到飞秒(1fs = 10^{-15}s),甚至达到几百阿秒(1as = 10^{-18}s)。将超短脉冲技术与激光调频技术相结合可以进行超快过程光谱学研究,例如:原子分子激发态寿命、振动和转动传能过程、电子转移过程等,阿秒激光甚至已用于实时跟踪并控制原子中的电子运动[28]。

(c)有高的光源单色亮度和高的探测灵敏度。由于单色性很好,激光的单色亮度即单位谱间隔的功率密度常达 10^3 W/(cm^2 · MHz),比射频放电管线光源的可高 10^9 倍。由于有高的光源单色亮度,探测器的噪声一般可以忽略,因而有高得多的讯号-噪声比和探测灵敏度。当谱分辨本领提高后,讯噪比更大大提高。这不仅相当程度地解决了弱光谱信号的探测问题,而且强场的非线性作用项已大到可探测地步,从而开拓了非线性光谱学。因此能够做原子分子的双光子或多光子激发光谱测量,进行那些传统光源吸收光谱受电偶极选择定则限制而不能发生的激发态结构研究,以及进行无多普勒增宽的光谱测量,研究激发态的超精细结构和同位素位移。

自从 1970 年发现了可调频的染料激光器之后,可以提供从近红外到近紫外的整个波长范围的调频相干光。此外借助于光学谐波和激光差频等非线性光学技术,可以达到的光谱区域能扩大到真空紫外和远红外。这些使激光光谱学获得飞速发展。布洛姆伯根(N. Bloembergon)和肖洛(A. L. Schawlow)是因为对激光光谱学的贡献获得 1981 年诺贝尔物理学奖的。

已经发展了许多种普通的激光光谱学方法,除光电子能谱方法将在第六章介绍外,其他在这一节介绍。接着又发展了许多种不受多普勒增宽限制的高分辨激光光谱学方法,将在下节介绍。

在这段介绍的普通激光光谱学方法均存在多普勒增宽对能量分辨的限制,不过对通常的测量特别是应用来说,普通激光光谱学方法已经具有很高的精度,目前仍被经常使用,后来发展的许多无多普勒增宽限制的激光光谱学方法大多是在现

有方法基础上改进或组合而成[12,13,15,16]。

与传统光谱学方法最大的不同点是用可调频的单色激光器代替宽发射连续谱白光源或确定波长的线光源。如前所述，它可以对原子或分子单个能级作有选择性的激发，它能够得到高几个数量级的光谱分辨本领、光源单色亮度、讯号噪声比和探测灵敏度。

二、吸收光谱

设光强为 $I_0(\nu)$ 的入射激光束通过样品吸收池后的透射光强为 $I_T(\nu)$，吸收光谱方法测量两者随频率 ν 的变化关系。这一方法是基于第一节给出的指数吸收定律

$$I_T(\nu) = I_0(\nu)\exp[-\alpha(\nu)L] \tag{5.3.3}$$

这儿 L 是吸收路径长度。因此，从吸收谱强度可以确定吸收系数 $\alpha(\nu)$

$$\alpha(\nu) = \frac{\ln(I_0(\nu)/I_T(\nu))}{L} \tag{5.3.4}$$

对于 $\alpha(\nu)L \ll 1$ 情况，$\exp(-\alpha(\nu)L) \approx 1 - \alpha(\nu)L$，因此

$$\alpha(\nu) = \frac{I_0(\nu) - I_T(\nu)}{I_0(\nu)L} \tag{5.3.5}$$

这儿 $I_0(\nu)$ 和 $I_T(\nu)$ 在实际测量中均要作吸收池室壁反射等因素的修正(如上段给的 a、b 修正常数)。若密度为 N_i 的原子分子发生 $i \to k$ 跃迁，吸收截面 σ_{ik} 与 α_{ik} 有式(4.1.19)关系。因此，通过吸收谱的测量不仅从吸收峰得到能级结构，从吸收系数还可得到吸收截面，从而得到动力学信息。

一个典型的激光吸收光谱学方法如图 5.3.2 所示，可调谐激光经过一个 50% 的分束器后，分出一束光 I_0 被光二极管 PD2 探测，另一束光 I_0 经吸收池中样品吸收后被光二极管 PD1 探测，两者输出被差分放大器相减，输出 $I_0(\nu) - I_T(\nu)$ 被记录。

注意，由于吸收系数可直接从测量 $\Delta I(\nu) = I_0(\nu) - I_T(\nu)$ 随激光器频率 ν 的

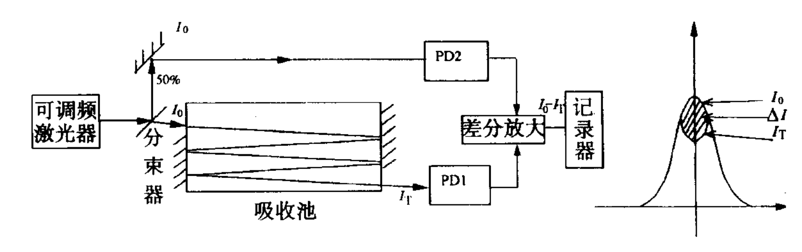


图 5.3.2 激光吸收光谱法

变化得到，因此不需要用光谱仪或单色仪作为透射光分析器，只要用简单的光二极管 PD1 和 PD2 分别测量 $I_0(\nu)$和 $I_T(\nu)$即行。记录器最后给出的是二者差，即为图上右边虚线部分面积。

由于激光束有很好的准直性能，因此我们可以利用在吸收池腔内的多次反射得到很长的吸收路径 L，如在中国科技大学的一台 L 达到 100km 量级。如此长的吸收路径可以测量很小吸收系数的跃迁，也可以用低气压而减小压力增宽效应，这在红外区域是特别重要的，因为那儿多普勒增宽已经很小，而压力增宽成为限制光谱分辨的主要因素。测量的气体样品池比较简单，金属样品往往要用具有加热和恒温系统的密封玻璃或石英吸收池来产生蒸气。

从吸收谱峰面积 $I_0(\nu)-I_T(\nu)$可以得到各个能级跃迁的相对吸收截面或光学振子强度。为要得到绝对光学振子强度，从公式(5.3.5)和(4.1.19)可知，还需要知道光束强度、吸收长度和原子分子密度。光束强度一般是随波长变化，样品密度常常不是均匀的，要准确知道这些参量是有一定困难的。

三、激光诱导荧光光谱

原子分子被激光诱导处于激发态之后可以自发发射荧光，通过在其他方向(如90°)测量这些荧光光子来研究原子分子激发态的方法就是激光诱导荧光光谱方法(laser-induced fluorescence，缩写为 LIF)，如图 5.3.3 所示。

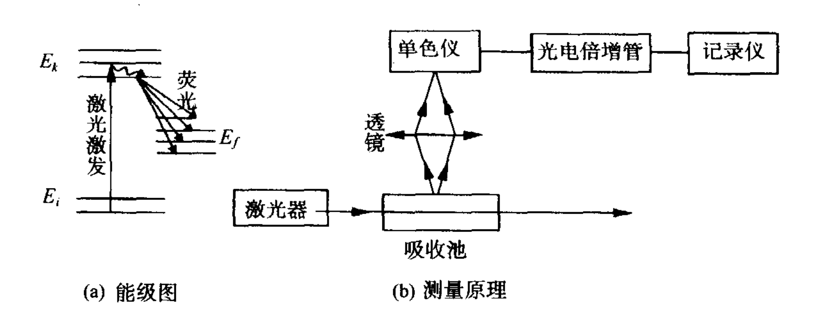


图 5.3.3 激光诱导荧光光谱法

第一种激光诱导荧光方法类似吸收光谱方法，但不再测量激光束的减弱，而是通过测量激光诱导的荧光光子数随激光频率的变化来直接监测被吸收的激光光子数。这是因为有下列关系

$$n_{Fl}=\delta\epsilon N_k A_k=\delta\epsilon n_a\eta_k=\delta\epsilon\eta_k N_i n_L\sigma_{ik}L \tag{5.3.6}$$

其中 N_i和 N_k是探测体积内分别处于 i 态和 k 态的分子数，n_a和 n_L是该探测体积内

单位时间吸收的激光光子数和入射的激光光子数，n_{Fl}是单位时间内测量到的荧光光子数，η_k是激发态的发光概率，即激发态以发出荧光退激发所占的百分比，有$\eta_k = A_k/(A_k + R_k)$，A_k和R_k是自发辐射率和碰撞诱导非辐射（弛豫）率，δ是几何收集效率，ε是探测效率。因此，探测器测量到的荧光光子数正比于样品发出的荧光光子数，也即正比于吸收的激光光子数n_a。这一方法实际上是代替测量两个大数（入射和透射激光光强）之差而直接测量这个小差数以提高测量灵敏度。通常使用光电倍增管来测量，它可以作到单光子计数，如果使荧光接受立体角尽量做大，则它的探测灵敏度可以很高，比通常的吸收光谱方法高许多数量级。例如，有人在钠蒸气密度低到$10^2 cm^{-3}$时仍能用这一方法测量。

在实际测量中，调谐激光器波长λ使通过吸收线的谱范围，用光电倍增管直接或用单色仪测量总的荧光强度$I_{Fl}(\lambda)$作为λ的函数，由于$I_{Fl}(\lambda) \propto n_L \sigma_i N_i$，当$\lambda$达到共振值时，$\sigma_i$有最大值$\sigma_{ik}$。因此，测量到的函数就代表了吸收谱，我们叫它激发谱。这一方法又叫激光诱导荧光激发谱方法。

显然，激光诱导荧光激发谱类似吸收谱方法，用来获得原子分子的激发态的能级结构信息，它比吸收谱的灵敏度和分辨率高得多，但要求激发态有足够高的荧光产额。

激光诱导荧光的第二种方法是使激光器调谐到所选择的激发跃迁的中心频率后固定不变，然后用一个单色仪测量这个能级所发射的荧光谱来获得这个能级跃迁后的各终止分子能级信息，因此，第二种方法又叫激光诱导荧光色散谱。

这种测量也可以进行激发态碰撞过程研究。如被激光激发的分子由于碰撞而转移到其他振动能级，则从这个碰撞布居能级的荧光谱就给出碰撞截面定量信息。当然也可以用来确定化学反应的分子产物的内能态分布等。

四、激光拉曼光谱

拉曼散射是印度人拉曼（C.V.Raman）在1928年发现的，它可以看作是一个入射光子$h\nu$与一个处于初态能级i的分子的非弹性碰撞。碰撞后有两种情况发生。一种情况是分子处于较高的能级f，散射光子具有比$h\nu$较小的能量$h\nu_s$，称为斯托克斯线。另一种情况是如果分子初态i是振动转动激发态，则碰撞后分子回到较低的能级，入射光子可以获得能量，因而散射光子有较高能量$h\nu_a$，这称为反斯托克斯线。

在能级图上，散射过程中系统的中间态$E_v = E_i + h\nu$常常被描述作为虚能级，而不必是一个分子实本征态。如果虚能级与分子的一个本征态符合，就叫共振拉曼散射，它会导致拉曼散射共振增强。

拉曼光谱是研究分子振动和转动能级的强有力工具。由于拉曼散射截面很

小，典型量级是 $10^{-30}cm^2$，过去它的主要障碍在于缺少一个足够强的辐照光源。自从激光引入后，拉曼光谱学发生革命性变化。激光不仅大大增强自发拉曼光谱的灵敏度，而且也开拓了一些新的谱学技术。

激光拉曼散射的测量装置类似激光诱导荧光方法。不过由于是在强本底照射下测量极微弱的信号，对讯噪比要求很高。这既依赖于激光泵浦强度，也依赖探测器的灵敏度。这些年激光拉曼散射获得很大发展主要是依靠这两方面技术的进步，例如，用多次反射吸收池和把样品放在激光器腔内的内腔技术，以及用光学多道和 CCD 阵列象增强器等。

除了上述线性自发激光拉曼散射外，当入射激光很强并产生相当大的自发拉曼散射时，分子将同时与两个电磁波作用，一个是频率为 ν_L 的激光波，一个是频率为 $\nu_s=\nu_L-\nu_{ik}$ 的斯托克斯波或频率为 $\nu_a=\nu_L+\nu_{ik}$ 的反斯托克斯波，两个波被频率为 ν_{ik} 的分子振动相耦合，产生能量交换，从而造成非线性拉曼散射，称为受激(stimulated)拉曼散射。

这种非线性受激拉曼散射的一个主要特点是与通常的激光受激辐射过程相同，被诱导的辐射与诱导的辐射在相同的方向上，这一点与自发拉曼散射不同，后者发射的辐射 ν_s 或 ν_a 是向各方向传播的。另一个特点是存在一个相当高的泵浦激光强度阈，只有激光强度超过这个阈值才能产生，这是由于必须产生一个很强的自发拉曼散射来诱导，因此这个阈值依赖拉曼介质的增益和泵浦范围的长度。一旦超过阈值，沿泵浦光束方向传播的受激斯托克斯或反斯托克斯线的强度可以与泵浦波强度比较，而比线性拉曼散射大若干个量级。因此受激拉曼散射又叫增强拉曼散射。由于非线性效应，仅有一、二条斯托克斯线存在 $\nu_L-\nu_{ik}$ 关系，其他的相对于频率 $\nu_L-n\nu_{ik}$ 已有移动，不再是泛频。

也可以用两台激光器组合线性和非线性拉曼散射以克服非线性拉曼散射的高阈值缺点，一个激光是泵浦波，另一个相应于受激拉曼散射中的斯托克斯波，调谐它们的差 $\nu_1-\nu_2=\nu_{ik}$ 使符合所要研究的分子拉曼振动。

五、共振增强多光子电离光谱

共振增强多光子电离光谱 REMPI(resonance-enhanced multiphoton ionization)通过测量分子被激光泵浦到共振激发态后又被电离的离子或电子来研究原子分子激发态结构。在这儿分子激发是用一台激光器调谐到刚好共振吸收一个或多个光子 $h\nu_1$ 实现的，激发态分子电离可以使用光子、碰撞或外电场方法。使用激光光子电离就是多光子电离，如果扫描激光器的频率就可以得到共振增强多光子电离光谱，它反映了原子分子激发态结构。图 5.3.4 所示是两步光电离情况。

光电离可以是普通的束缚态到自由态电离，也可以是束缚态到自电离束缚态

电离(如阈上高位里德伯态,它的截面可以比前者大),或非共振双光子电离等,后者从激发态上吸收两个光子电离,它的截面较小,对某些单光子能量不足以电离的情况才适用。

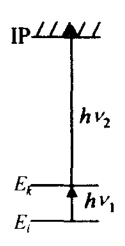


图5.3.4 双光子两步光电离

$$M + h\nu_1 + h\nu_2 \to M^* + h\nu_2 \to M^+ + e^-$$

$$M + h\nu_1 + h\nu_2 \to M^* + h\nu_2 \to M^{**} \to M^+ + e^-$$

$$M + h\nu_1 + 2h\nu_2 \to M^* + 2h\nu_2 \to M^+ + e^-$$

用来电离的光子可以与用来激发的光子来自同一台激光器,也可以来自另一台激光器,视具体情况而定。

碰撞诱导电离主要是由气体放电中的电子碰撞产生。对于处于高激发态的分子,也可以被其他原子分子 A 的热碰撞而电离,或者若激发能 $E_{ex} > A$ 的电离限,也可能经历彭宁电离:

$$M^* + e^- \to M^+ + 2e^-$$

$$M^* + A \to M^+ + A + e^-$$

$$M^* + A \to M + A^+ + e^-$$

如果激发能级紧靠电离限之下,外静电场也会造成电离,这特别对长寿命高激发里德伯态有效。如第一章图 1.7.1 所示,若外电场是一均匀电场,电场强度为 $\mathscr{E}_0$,分子所在位置为 x,所产生的外电场势能为 $V_{ex} = -\mathscr{E}_0 x$,则它与分子本身的库仑势叠加,使分子的有效势能曲线降低,如图虚线所示,因而使场电离能级高于有效电离电势,电子脱离原子分子而产生电离。

电离的离子或电子能在 4π 立体角内被收集,因而收集效率 δ 可接近 1;使用通道电子倍增器或微通道板,只要加速到足够高能量,它们的探测效率 ε 也能达到 1;如果分子激发态 k 的电离率 P_{kI} 远大于弛豫率 R_k,则信号计数率 S_I 可以接近到使分子从态 E_i 激发到态 E_k 的光子吸收率 n_a:

$$S_I = n_a \frac{P_{kI}}{P_{kI} + R_k} \delta \cdot \varepsilon \approx n_a \tag{5.3.7}$$

也即单个吸收光子能以接近 100%的效率被探测。如果第一个作激发用的激光器能把所有通过激光束的原子或分子激发,这意味单个原子或分子能被探测。当然,这一点是很难做到。因此,只要激发能级容易电离,电离光谱方法是激光光谱中最灵敏的一种探测技术,是超高灵敏痕量元素分析和检测的重要手段。

在第一章里德伯一节中的 Mg 原子实验是两束激光 4 光子三步电离的一个例子,用双光子激发,然后两个光子分两步电离,这是(2+1+1)共振多光子电离光

谱，主要用在高激发态研究中。用共振方法，效率高。清华大学 1994 年用一台准分子激光泵浦五台染料激光器，产生五束不同波长的同步激光束，使用飞行质谱仪和共振多光子电离方法得到了 Yb 原子双电子高激发里德伯态[19]。Yb 原子基态电子组态为 $6s^2$，某一种激发过程如下

$$6s^2 \xrightarrow{\lambda_1} 6s6p \xrightarrow{\lambda_2} 6snd \xrightarrow{\lambda_3} 6pnd \xrightarrow{\lambda_4} 7snd \xrightarrow{\lambda_5} NLnl$$

这里 $NLnl$ 表示双电子激发里德伯态，N 表示较内层电子的主量子数，L 是它的角量子数，n 表示外层电子的主量子数，l 是它的角量子数。为了消除离子共振本底，采用脉冲电场-直流电场顺序电离方法，即先用脉冲电场使离子共振本底 Yb^+ 变为 Yb^{++}，这时由于 λ_3，λ_4，λ_5滞后 30ns，因而 Yb 未电离，Yb^{++} 先走了一段距离，然后用极高的直流电场使来自双电子里德伯态而退激到较低单里德伯态的 Yb^+ 电离为 Yb^{++}。从而利用两者飞行时间的差别把双电子激发里德伯态（后走的 Yb^{++} 离子）与离子共振本底（先走的 Yb^{++} 离子）分离开来。例如，他们得到了来自 6s80d 的双里德伯态的峰讯号，由这些峰的有效量子数 n^* 标记可得量子数亏损 δ_{nl}，实验表明，在某些情况下，δ_{nl} 值偏离变大，表明电子关联强烈。

在共振多光子电离光谱中最通用和灵敏的是单光子共振两步电离光谱(1+1)和三步电离光谱(1+1+1)，以及双光子共振两步电离光谱(2+1)和三步电离光谱(2+1+1)等。它们与质谱仪组合起来甚至可以将不同同位素混合的重叠谱线分离出来，这在分子同位素中尤其重要。一般说来，脉冲激光器配合飞行时间质谱仪，可以同时但分离的记录不同同位素的谱。连续激光器通常配四极质谱仪，可以有效利用测量时间，对一些截面很小的微弱信号测量有利，缺点是较低的透射率和不同质量不能同时记录。

§5.4 高分辨激光光谱学方法和技术

上节讨论传统激光光谱方法，只是简单地用激光器代替传统的光源，虽然由于激光器的单色性好和单色亮度高，可以大大提高分辨率和检测灵敏度，但由于样品原子分子无规则运动带来的多普勒效应展宽使分辨率的提高受到很大限制。例如，室温下原子分子的平均热运动能 $kT = 0.0258$eV，以中等质量的 Ar 原子为例，它们的平均速度为 378m/s，它们的速度大小是按玻尔兹曼速度分布律展开的，方向也是无规则的各向同性分布，在室温下多普勒相对展宽为 1.96×10^{-6}，远大于电子态的自然宽度。虽然激光器本身可以得到比这高许多量级的单色光，但样品的多普勒效应限制了激光光谱学能量分辨率的进一步提高。下面介绍的各种高分辨激光光谱学方法[12,13,15,16]的一个主要中心课题就是如何减小或消除样品的多普勒能量展宽效应造成的对能量分辨率进一步提高的限制。

一、饱和吸收光谱

饱和吸收光谱法的基本原理是基于多普勒展宽的分子跃迁中速度选择饱和，这在谱线宽度和线形一章中已作了详细介绍。显然，在这种情况下，谱线分辨率已不再受多普勒宽度限制，而仅仅被更窄的兰姆洞的宽度决定。即使两个跃迁的能量很靠近，以至它们的多普勒线形完全重叠，只要它们的兰姆洞宽度小于两条谱线间隔，就可以把它们清楚地分开，因此，饱和光谱常常也叫兰姆洞光谱。

一种可能实现的方案如图 5.4.1 所示，可调频激光束由部分反射镜分成两束后以相反方向通过样品，一束强光 I_2 使样品饱和，另一束弱光 I_1 作探测光束，它通过样品池后的强度作为激光频率的函数给出一个多普勒展宽吸收线形，其中心有一个兰姆洞。为去除多普勒展宽本底，在饱和光束上加一个以一定频率斩波的斩波器。当斩波器让饱和光束通过时，在样品的共振吸收附近，由于饱和光束与原子分子的相互作用已饱和，它们已不能再大量吸收相同频率的光子，于是通过样品的探测光束只是稍稍被减弱，因而光电探测器记录到较强的信号。相反，当斩波器切断饱和光束的瞬间，样品吸收增加，探测器接受到较弱的信号。当斩波器交替地打开和切断时，探测器接受到的探测光束强度也就以斩波频率调制。但由于多普勒效应，与光束同向或反向运动的原子分子将会感受到光的频率红移或紫移，如果两束光共线反方向同时作用到样品上，由于两束光频率 ν_0 是相同的，原子分子感受到的光子频率已经是 $\nu_0+\Delta\nu$ 和 $\nu_0-\Delta\nu$，因而沿光束方向有运动速度的原子分子不可能同时与两束相向运动的光共振，上述调制只有在两束光与那些静止的或在光束方向上分速度为零的原子分子相互作用才能发生。通过调谐激光波长可以得到饱和吸收光谱。显然，尽管单个饱和光束和探测光束的吸收讯号是多普勒频率展宽的，但这样得到的光谱已经对原子分子进行了速度挑选，因而是无多普勒加宽的，它仅由兰姆洞的宽度决定。图 2.2.3 就是用这方法测量的氢的第一条巴尔末

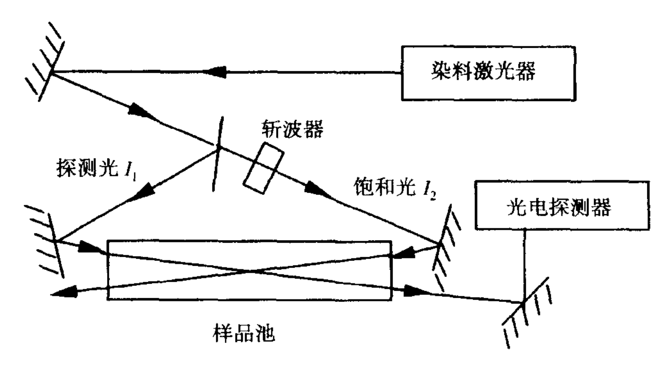


图 5.4.1　饱和吸收光谱法

谱线的精细结构分裂，它是在 $n=2$ 与 3 能级之间跃迁产生的，考虑兰姆移位应有 7 条谱线，上面是用普通方法测量的冷却气体放电的发射谱线，还不能区分兰姆移位，下面是饱和吸收方法得到的光谱，显然用光学方法也可以分开兰姆移位，精度达到 10^{-8}。

为了提高灵敏度，在实际装置中常将探测光束也分成二部分，一部分通过被饱和光束饱和的样品区，另一部分通过未饱和样品区，如图 5.4.2。两个探测束的输出讯号 D_1 和 D_2 加到差分放大，给出饱和信号。D_3 监测饱和束强度以归一饱和讯号。光隔离器是为了避免当两束光严格反平行时探测光反馈回激光器以造成不稳。

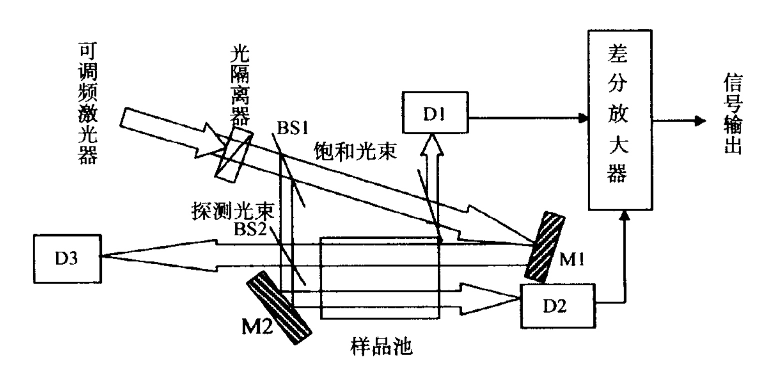


图 5.4.2　一种改进型饱和吸收光谱法

但是这种饱和吸收速度选择方法也存在一个问题，就是在具有一个共同能级的两个跃迁的能量正中间会出现交叉(cross-over)共振假峰。这是由于当多普勒展宽比这些超精细分裂大时，分子在光束方向上正好具有某个分速度使多普勒频移能量 $h\Delta\nu$ 等于两个被跃迁能级的能量差一半时，即 $h\Delta\nu = h(\nu_1 - \nu_2)/2$，它从反方向或正方向来的饱和光束获得的能量分别为 $h\nu + h\Delta\nu/2$ 或 $h\nu - h\Delta\nu/2$，于是当 $h\nu = (h\nu_1 + h\nu_2)/2$ 时，饱和光束将使样品分子发生 $h\nu_1$(能量较大的)跃迁或 $h\nu_2$(能量较小的)跃迁，从而使样品吸收饱和，发生假共振，如图 5.4.3 左图。图 5.4.3 右图给

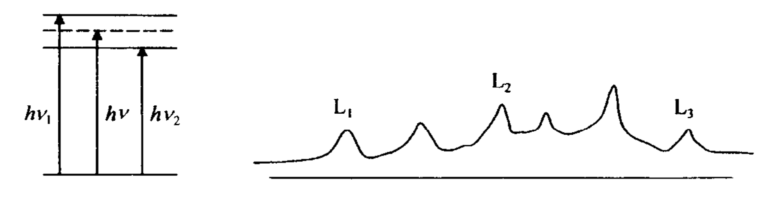


图 5.4.3　饱和吸收光谱中的交叉共振假峰

出^{87}Rb 原子的 $5^2S_{1/2}(F=2)\rightarrow 5^2P_{3/2}(F'=1,2,3)$的饱和吸收谱，可以看到三个峰（标记为 L_1,L_2,L_3）之间出现三个假峰，它们分别在 L_1 与 L_2，L_1 与 L_3 和 L_2 与 L_3 的中间。为消除这个假共振现象，可以用两台激光器从同方向照射，这儿不再详细介绍。

二、饱和吸收偏振光谱

在饱和光谱法中加入偏振元件，可以优先激发某些特殊取向的分子，还可以提高信噪比。这就是偏振光谱法。

类似饱和光谱法，一束单色调频激光的输出劈裂成一个弱探测束（强度 I_1）和一个强泵浦束（强度 I_2），与饱和光谱法图 5.4.1 中不同的是在探测束通过的路径上，在样品室之前放一个线性起偏器 P_1，在样品室之后放第二个与 P_1 交叉的起偏器 P_2，在饱和泵浦束通过的路径上，在样品室之前放一个 1/4 波片。当没有泵浦激光时，样品是各向同性的，探测器仅接受到很小的由于交叉起偏器剩余透射产生的讯号。在泵浦束通过 $\lambda/4$ 波片产生圆偏振光从相反方向通过样品室后，当激光频率 ν 调到使分子发生跃迁$(J,M)\rightarrow(J',M')$时，这个 σ^+ 圆偏振光诱导的跃迁满足 $M=M'+1$，即选择定则 $\Delta M=+1$。如 $J=1,M=\pm1,0,J'=2,M'=\pm2,\pm1,0$，则由选择定则只有跃迁 $+1\rightarrow+2,0\rightarrow+1,-1\rightarrow0$ 才能发生，没有 $M'=-1$ 和 -2 的能级布居。因此，由于饱和而使能级 J' 的简并的子能级 M' 变成部分或完全退简并。退简并度依赖泵浦强度 I_2、$(J,M)\rightarrow(J',M')$跃迁的吸收截面和可能的导致重新布居(J,M)能级的弛豫过程。这意味着泵浦过程产生了不相等的饱和，从而导致 M 子能级不均匀布居，等价于相对角动量 J 取向的各向异性分布。这样的各向异性样品类似法拉第效应一样，对入射线偏振探测束是双折射，入射束通过它后偏振平面要稍微转动。

像在前面饱和吸收光谱所讨论的，饱和吸收光谱已经对分子的速度作了选择，多普勒展宽不起作用。当激光频率 ν 等于分子跃迁中心频率 ν_0 时，在激光束方向上没有速度的分子才能产生共振吸收。考虑到分子跃迁存在自然线度，只有那些在激光束方向的速度在范围

$$v_z \pm \Delta v_z = 0 \pm \frac{2\pi\gamma}{k} \tag{5.4.1}$$

的分子才能产生共振吸收，也就是产生了一个无多普勒增宽的兰姆洞，因而探测光由于吸收分子的各向异性 M 分布而经历双折射。仅在这种情况，探测光的偏振平面稍微转动一个角度。因此，每当激光频率扫过 ν_0 时，探测器接受到一个无多普勒展宽的信号。

综合上面讨论，偏振光谱法具有无多普勒展宽的高分辨光谱优点，它的灵敏度

是饱和光谱的2~3个数量级。此外,它能分辨振转光谱中P、R和Q支,从而对复杂分子光谱的识别是很有利的。

三、多光子吸收光谱

一个原子或分子可以吸收一个光子也可以同时吸收两个或多个光子而发生满足 $E_f - E_i = \sum_k h\nu_k$ 的跃迁 $i \to f$,后者就是多光子吸收光谱。这些光子可以来自一个激光束,它们的能量相同;也可以来自一个或几个激光器产生的两个或多个束,它们的能量可以相同,也可以不同。

最简单的是用一台激光器的双光子吸收跃迁,它是初能级 i 经过一个中间虚能级 v 到达终能级 f 的两步过程,如图 5.4.4 所示。这是一个非共振过程,满足 $2h\nu = E_f - E_i$。虚能级越靠近中间实能级 k,跃迁概率越大。因此实际上也常使用两台激光器,选择它们的 ν_1 和 ν_2 使中间经过的是实能级,这就是双光子共振吸收,满足 $h(\nu_1 + \nu_2) = E_f - E_i$。共振双光子跃迁有最大的吸收概率。

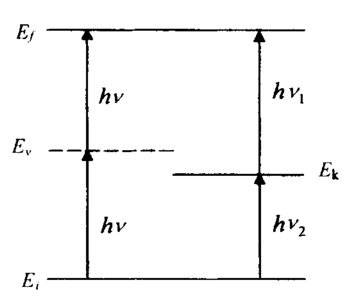


图 5.4.4　双光子吸收能级图

§4.4 中对单光子情况讨论了能级布居密度变化率,在那儿给出单位时间内从能级 i 上由于受激吸收被激励到能级 f 上的分子数为 $P_{if}(\nu)N_i$,这里激励率 $P_{if}(\nu)$ 表示单位时间内一个分子从能级 i 由于受激吸收被激励到能级 f 上的概率,它与截面和光强有如下关系:

$$P_{if}(\nu) = \sigma_{if} I(\nu) \tag{5.4.2}$$

截面 σ_{if} 表示单位面积入射一个频率为 ν 的光子被这个面积内的一个分子吸收而发生跃迁 $i \to f$ 的概率,光强 $I(\nu)$ 表示单位时间内通过单位面积的光子数。

对于非线性多光子吸收情况,与单光子吸收情况有本质的不同,激励率不是与光强 $I(\nu)$ 成正比的线性关系,而是与每个激励光源的光强 I_k 的乘积成正比

$$P_{if}^{(n)}(\nu) = \sigma_{if}^{(n)} I_1 I_2 \cdots I_n \tag{5.4.3}$$

这里 $\sigma_{if}^{(n)}$ 是吸收 n 个光子发生跃迁 $i \to f$ 的吸收截面。它的单位和大小与单光子吸收截面 σ_{if} 不相同。通常,$\sigma_{if} \approx 10^{-18}\,\mathrm{cm}^2$,而 $\sigma_{if}^{(2)} \approx 10^{-51}\,\mathrm{cm}^4\mathrm{s}$,$\sigma_{if}^{(3)} \approx 10^{-81}\,\mathrm{cm}^6\mathrm{s}^2$。

从这个表达式可知,多光子吸收概率与光源强度的关系是非线性的,由于多光子吸收截面非常小,在光源强度较小时,多光子吸收可以忽略。但随光强增加,单光子吸收概率是一次方增长,多光子是高次方增长,因而多光子吸收概率很快增

加,这就是为什么只有激光出现之后才能做多光子吸收实验的原因。显然,多光子吸收中双光子吸收最重要。对于双光子吸收来说,两束激光的强度越大,跃迁概率也越大,因此,往往使用峰值功率大的脉冲式激光器来产生双光子吸收。

在双光子吸收中,经过的中间能级与初、末能级之间应满足偶极光学允许跃迁的选择定则,也即 i 和 k 以及 k 和 f 之间应有相反的宇称。虚能级 v 应是中间所有允许单光子跃迁的实能级的非共振激发的线性组合。因此,双光子跃迁的两个能级 i 和 f 必须有相同的宇称,例如,原子中的 s→s, s→d 跃迁,双原子分子的 $\Sigma_g \to \Sigma_g$ 跃迁是允许的。

一个分子的双光子跃迁谱线形状精确的类似于一个运动分子的单光子跃迁的谱形,即洛伦兹线形,它的中心频率为 $\nu_{if} = \nu_1 + \nu_2 + \boldsymbol{v}\cdot(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2)/2\pi$。各种速度的分子跃迁所产生的谱线是考虑多普勒增宽的 Voigt 线形,其宽度决定于 $\boldsymbol{k}_1$ 和 $\boldsymbol{k}_2$ 的相对取向。两束光平行时,多普勒增宽最大,两束光相向运动且 $k_1 = k_2$,即 $\boldsymbol{k}_1 = -\boldsymbol{k}_2$,则多普勒增宽消失。

因此,实现双光子无多普勒增宽吸收的最简单的一种方法也是利用同一激光器产生的相向的两束激光照射样品池,如果原子分子从两光束中各吸收一个光子,发生吸收的条件是 $E_f - E_i = h\nu(1 - v_x/c) + h\nu(1 + v_x/c) = 2h\nu$,与速度有关的项相互抵消,因而多普勒频移也不起作用。当激光调谐到输出频率的两倍等于原子分子的某两个能级的共振频率时,原子分子实现双光子共振跃迁,这时用滤光片与光电倍增管在 90°可以检测到起始于上能级的荧光,如图 5.4.5 所示。由此可见,由于所有发生这种双光子吸收的分子,不管它的速度如何,都贡献到双光子无多普勒增宽信号中,因而抵消了低的双光子跃迁概率的缺点,有时甚至超过饱和吸收法。

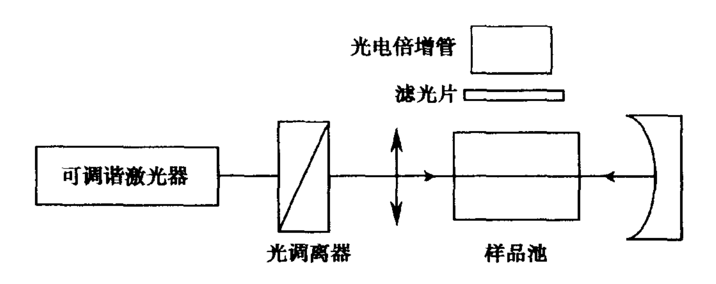
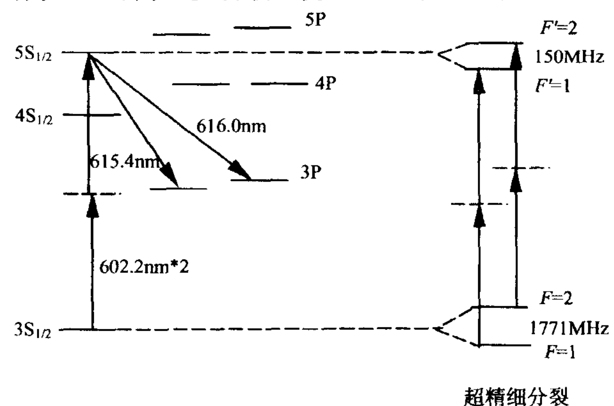


图 5.4.5　双光子吸收法

双光子共振光谱法除了是无多普勒增宽,可以得到高分辨率和可以用可见光激光器研究紫外波段相关的高激发态之外,还可以研究终态与初态具有相同宇称的能态,这在单光子跃迁中是禁戒跃迁。图5.4.6是用这方法测量的 Na 的 3s→5s 双光子跃迁,用 5s→3p 荧光监测这一跃迁。由测得的两峰可以看到能很好地分辨

超精细分裂,峰半宽度 24MHz 已接近自然宽度,峰下较宽的连续谱是同时吸收两个同向光子造成的多普勒增宽本底。由于第一激发能级 3P 离虚能级不远,激发概率很大,实验好做。多原子分子苯(C_6H_6)的无多普勒双光子激发真空紫外区的转动分辨吸收谱是另一个典型例子。过去一直当作是真正的连续谱,现在终于测到了密集的但是分裂的转动线谱。

同时吸收几个光子的跃迁也是可能的,在无多普勒展宽情况下,除要求能量守恒 $\sum h\nu_k = E_f - E_i$ 外,动量也要求守恒:$\sum \boldsymbol{p}_k = h\sum \boldsymbol{k}_k = 0$。这里 $h\nu_k$ 为各个光子的能量,$\boldsymbol{p}_k$ 和 $\boldsymbol{k}_k$ 为它的动量和波矢。这种情况下,多光子吸收后的分子速度没有任何改变,这一点不依赖分子的初始速度,所有分子的跃迁都是无多普勒展宽。不过跃迁概率更小,实验也更难做。例如,将一台激光器的光分成三束相交于样品室,相对方向均为 120°即为无多普勒展宽三光子吸收谱仪。



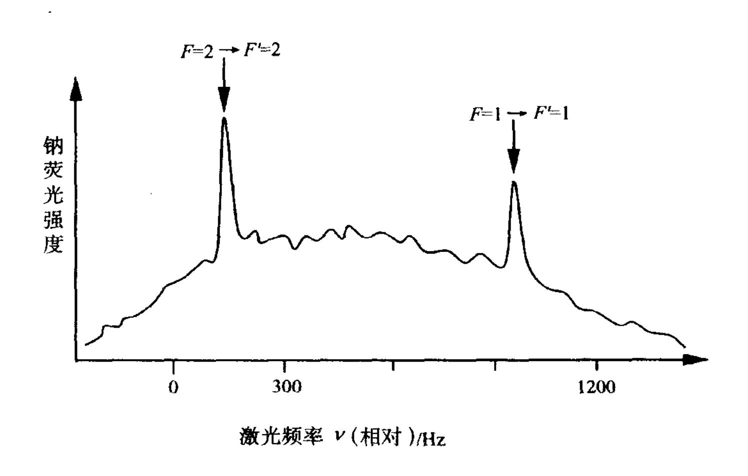


图 5.4.6　用双光子吸收法测得的 Na 的 3s→5s 超精细结构

四、超声射流分子束光谱[13,15,16,20]

处在高压气室中的气体通过很细的喷嘴 A 进入真空时就形成超声射流，如图5.4.7所示。在高压气室中，只要出口孔径很小，分子频繁地碰撞，作无规则的运动，如图所示，在射流 z 方向的速度分布就遵从麦克斯韦分布

$$N = N_0 \exp\left[-\frac{M}{2kT_0} v_z^2 \right] \tag{5.4.4}$$

温度 $T_0 = Mv_p^2/2k$，v_p是分子的最可几速度。由于超声束膨胀可以认为在气体与壁之间不存在热交换，是一个绝热膨胀过程，会大大减少分子的振动和转动内能 U 和降低温度 T。从能量守恒观点看，初始时在气室内的分子在射流 z 方向的平均速度 $u_0 \approx 0$，由于超声束绝热膨胀进入真空，所处的气压 $p \approx 0$，因而势能和内能大大变小，大部分内能 U_0（$= U_{转动} + U_{振动}$，不包括平动能）和势能 $p_0 V_0$（p 气压，V 体积）转变为超声束的射流动能 $Mu^2/2$。这一点也可以从微观上理解，在射流刚进入真空而离喷嘴 A 很近的一段路径上，由于分子剧烈地碰撞，在射流 z 方向较快运动的分子和前面较慢的分子碰撞会转移动能给它，从而减小分子间相对速度，降低 z 方向平动温度。注意，这儿已经不是平衡态，平衡态的温度定义已经不能用，A 和 B 处分子在 z 方向的速度分布变为

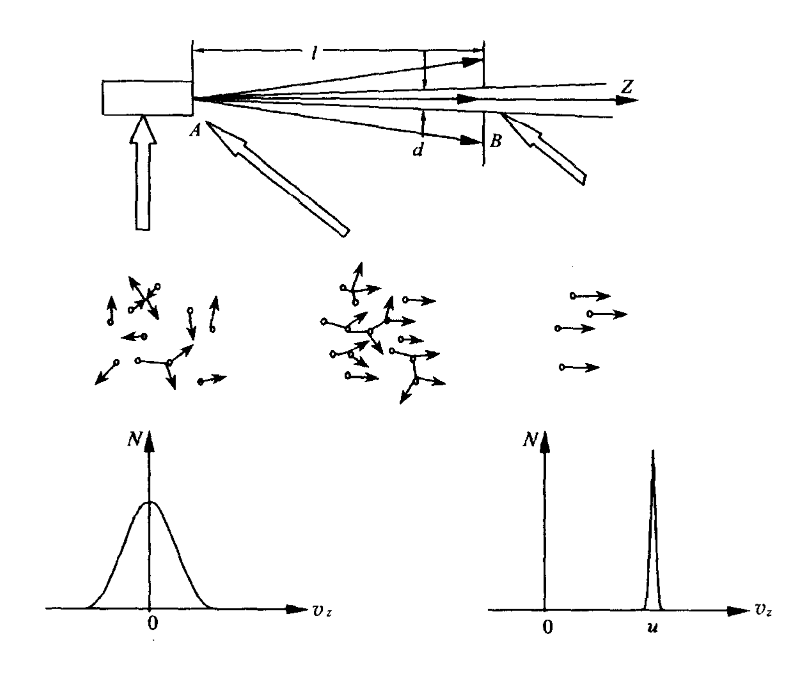


图5.4.7 超声射流分子束工作原理

$$N = N_0 \exp\left[-\frac{M}{2kT_t}(v_z - u)^2 \right] \tag{5.4.5}$$

这儿平动温度 T_t定义为

$$T_t = \frac{M(\Delta u)^2}{2k}$$

Δu 是速度起伏$(v_z - u)$的最概然值，反映速度起伏大小。在膨胀过程中速度起伏逐渐减小，B 处的分布比 A 处更窄，B 处的平动温度比 A 处低，沿超声射流方向温度逐渐降低。另外，由于在超声束中碰撞分子的部分振动和转动能转变为射流动能，从而也降低振动和转动能，以及振动和转动温度。不过由于弹性碰撞截面大于碰撞诱导的转动跃迁截面，后者又大于振动跃迁截面，因此振动温度 T_v 大于转动温度 T_r，而转动温度又比平动温度 T_t 大。例如，在气室几个大气压下的超声束中，能获得的这些温度的典型值为：$T_t \approx 0.5-20\text{K}$，$T_r \approx 2-50\text{K}$，$T_v \approx 10-100\text{K}$，均比室温小很多。

由于惰性气体之间以及惰性气体与其他气体之间束缚能很小，通过它们之间组合成准分子，再被第三者碰撞分离而使冷束加热效应(冷束中一个分子给出能量使它分离，从而加大冷束分子间速度起伏)很小。因此惰性气体超声束有最低的平动温度，在它里面加入少量“种子”(即要研究的)气体也可大大降低后者的转动温度和振动温度。从而使分子处于它的最低的一些振动和转动能级上，并大大减小多普勒展宽，这些将大大提高激光光谱的分辨率和大大简化分子吸收光谱并使分子光谱的辨认和能级的安排更容易和可靠。

垂直于射流方向的温度也会大大降低，这是因为有较大的垂直分量速度的分子或碰撞后在垂直方向获得较大速度的分子会逐渐离开射流，通不过远处狭缝 B，因而在超声射流下游不存在这类分子。因此，如果激光束垂直于射流方向与原子分子作用，一方面分子布居会处于最低的振动转动态，另一方面，若正常多普勒展宽为 Δ_D，在 B 处垂直于分子束方向的剩余多普勒展宽变为

$$(\Delta_D)_{\text{res}} = \Delta_D \cdot \frac{d}{\sqrt{2}l} \tag{5.4.6}$$

当 $d \ll l$ 时，光谱的多普勒展宽也会很小，从而使这一技术在高分辨光谱中得到应用。当然如果不用高压气室，不是超声射流，而是普通的分子束，在束流方向不存在超声束降低平动温度和减小多普勒展宽的优点，但在垂直方向加激光束时，多普勒展宽大大减小的优点仍存在。常常把这种交叉分子束技术与激光诱导荧光光谱、饱和吸收光谱或多光子吸收光谱等结合起来使用。

五、激光泵浦双共振

利用一台可调频激光器来泵浦分子，造成上能级 k 与下能级 i 有选择的布居

或抽空，然后用调谐第二个电磁波使发生与 i 或 k 能级相联系的另一跃迁(如 $i\to j$)来探测这个布居的变化，这种泵浦激光和探测波同时与原子或分子的两个相耦合的跃迁发生共振的技术称为双共振，如图 5.4.8 所示。在这里与探测波共振的能级可以是同一能级的不同磁量子数亚能级，不同的超精细分裂能级，同一振动态的不同转动能级，不同振动态的振转能级，也可以是不同电子态之间跃迁。因此探测波可以是射频场、微波或另一个激光束，分别叫光学-射频双共振(ORFDR)、光学-微波双共振(OMDR)或光学-光学双共振(OODR)(即 optical-optical double-resonance)。

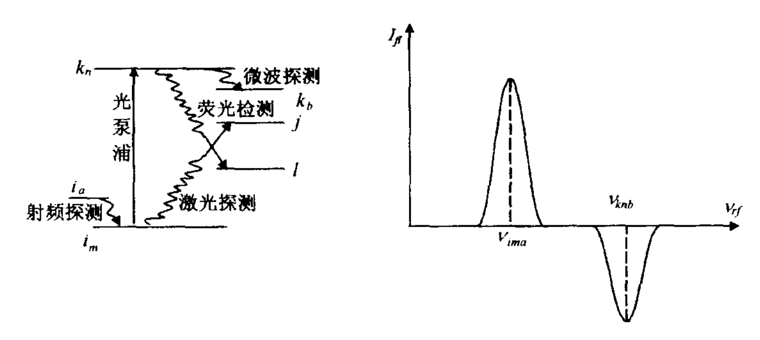


图 5.4.8 激光泵浦双共振法及其信号

在实际使用双共振技术时，常常用测量荧光方法来检测双共振发生，如测量 $k\to l$ 的荧光。当然使用偏振激光器作磁亚能级有选择的泵浦也可以作偏振光谱。

三种探测波运用的频段不同，所用器件也就不同。射频场能级最小，主要用在超精细结构测量，电、磁偶极矩测量等；激光束能量最大，在红外和可见光区，主要用在涉及电子跃迁的情况；微波在中间，涉及电子跃迁的精细和超精细结构测量，多原子分子参数测量等。下面主要以光学-射频双共振为代表来讨论。

设初、末态能级可以分裂为许多很靠近的子能级 i_m 和 k_n，例如，它们是一个分子的两个不同电子态的两个振动-转动能级或原子电子态的超精细成份或塞曼亚能级。如果调谐激光束使达到 $i_m\to k_n$ 共振跃迁，i_m 能级布居将会耗尽。由于在通常情况下，i_m 和 i_a 有相似的布居数，当样品放在射频场内，调谐射频场 ν_{rf} 使下能级发生 $i_m\leftrightarrow i_a$ 共振时，即有 $\nu_{rf}=\nu_{ima}=[E(i_a)-E(i_m)]/h$ 时，i_m 的布居数又会增加，导致激光泵浦束吸收增加，因而相应地用作监测的激光诱导荧光强度 I_{Fl} 也增加，$I_{Fl}(\nu_{rf})$ 将产生双共振信号，如图 5.4.8 右图所示。同样，当调谐射频场使上能级发生 $k_n\leftrightarrow k_b$ 共振时，也会产生双共振，不过这儿由于 k_n 的布居数减少而使 I_{Fl} 减少。不仅极性相反，而且偏振性和空间分布也会改变，在光电倍增管前放一块偏振片可以监测到。图 5.4.9 即为典型的测量上能级的塞曼能级的装置，射频场用围绕样

品室的线圈提供,直流磁场用一对亥姆霍兹线圈产生。实验上常常是用调直流磁场电流代替调谐射频频率,这样可使射频产生器与线圈有最佳阻抗匹配。在用光电倍增管来测量激光诱导荧光强度 I_{Fl} 时,由于荧光测量的分辨率不要求很高,用简单的滤光片代替单色仪可以大大地提高探测灵敏度。

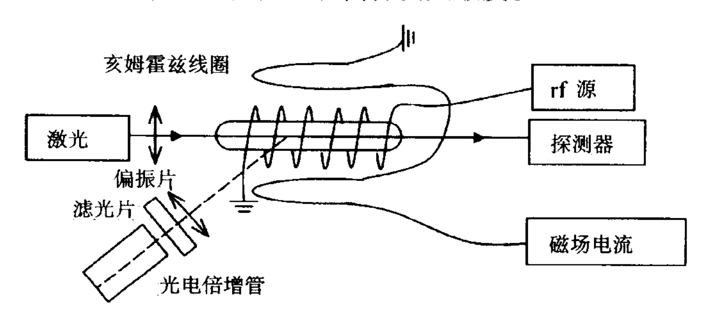


图 5.4.9 测量塞曼能级的激光-射频双共振方法

激光泵浦双共振光谱通常是无多普勒展宽的,这与单共振的激光诱导荧光方法有本质的不同,后者扫描激光光谱是有多普勒展宽的。这是由于在用窄带激光束泵浦时,一旦调好就固定频率 ν,而不扫描泵浦激光,只有那些速度 $v_z = 2\pi(\nu - \nu_0 \pm \gamma)/k$ 的分子才能吸收激光光子能量 $h\nu$ 而发生具有能量 $E_k - E_i = h\nu_0$ 的跃迁,因此,一个可调窄带探测激光被具有这些速度的激发分子吸收产生的是无多普勒展宽的双共振信号。

当然在双共振中还要考虑扫描射频频率造成的多普勒增宽,由于多普勒增宽是正比于频率,而射频频率比激光频率小许多个数量级,因此,光学-射频双共振的剩余多普勒宽度可以忽略而不考虑。

激光-射频双共振谱仪也可以用来模拟分子束磁共振技术而不需要磁场。拉比磁共振方法在大学原子物理中有简单介绍,本书最后一章要详细介绍,主要点是使原子分子束通过两个不均匀磁场,它们使具有不同磁亚能级的原子分子受不同的偏转力而分离,在它们之间加上射频场后就会实现专门的两个能级间共振。

这个技术的激光方法如图 5.4.10 所示。激光被分成两束 1 和 2 垂直穿过分子束以代替两个不均匀磁铁。如果激光频率调到使分子发生跃迁 $i_m \rightarrow k_n$,则下能级 i_m 在分子束第一次穿过交叉点 1 后被部分耗尽,在穿过第二个交叉点 2 时吸收将减少,这通过激光诱导荧光探测器可以监测,如果在 1,2 中间加以射频场,调谐诱导发生 $i_a \leftrightarrow i_m$ 跃迁,则 i_m 布居增加,,因而荧光讯号增加。

六、时间分辨激光光谱

快过程的研究对于激发态特别是超激发态和自电离态的原子分子的动力学性

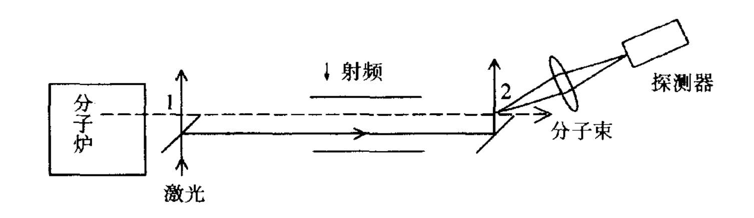


图 5.4.10 激光-射频双共振分子束磁共振方法

质以及相关的物理、化学、生物学等具有重要意义,例如,激发能级的辐射或碰撞衰变(寿命),激发能怎样以及如何快地在分子内或分子之间转移,激发分子的预解离,飞秒化学,视觉过程的理解等。为了从实验上研究这些过程,测量手段的最小时间分辨 τ 必须小于过程的时间标度 T。现在,由于超短脉冲激光和新的探测技术的发展,使时间分辨已经从纳秒范围发展到皮秒甚至飞秒、阿秒范围,已经有了脉冲宽度小于十 fs 的钛宝石激光器,从而能开辟许多新的研究领域。例如,6fs 光脉冲仅是 $\lambda = 600$nm 可见光的 3 个振荡周期,显然,它与原子分子的相互作用会有许多新的现象发生。

以普通常见的测量激发原子、离子或分子的能级寿命为例讨论。如果 k 能级通过发射荧光衰变到较低的各个能级 m,则它的绝对跃迁概率 $A_k(=\sum_m A_{km} = 1/\tau_k)$可以通过寿命测量而确定。再测量各个跃迁 $k \to m$ 的相对强度 I_{km},则可确定各个绝对跃迁概率 A_{km},从而获得偶极跃迁矩阵元$\langle k|r|m\rangle$,它们灵敏于上、下态的波函数,对各种理论模型是一个很好的检验。

寿命测量有许多种方法,最常用的方法是在前述激光诱导荧光谱方法(LIF)基础上加上时间分辨技术,它用宽度比激发态寿命短很多的激光脉冲来选择性地激发,测 k 能级到较低能级 m 的激光诱导荧光光谱,时间分辨技术可以用时间多道或延迟符合(单道)法。时间多道激光诱导荧光方法用能量大的脉冲激光激发,一次脉冲可以使许多分子激发产生大量荧光,用瞬态记录仪记录荧光强度的时间依赖关系。延迟符合激光诱导荧光方法用能量很低的激光脉冲,使每个激光脉冲产生的荧光光子的探测概率比 1 小很多,用时间-幅度变换器(TAC)和幅度-数字变换器(ADC)测量荧光脉冲相对激光脉冲的延迟时间,在用许多个激光脉冲测量之后,便可得到延迟符合计数率与延迟时间关系曲线。两种方法得到的应是相同的曲线,一般是由公式(4.1.6)表示的指数衰减曲线,由此可得激发态寿命。图 5.4.11 为延迟符合法单光子技术测量装置和它测量的 Na_2 的 $B^1\Pi_u$ 的 $v'=6$、$J'=27$ 能级的延迟符合曲线[13]。当然还有一些其他方法测寿命,如第一章介绍的束箔光谱方法以及相移法等[13]。

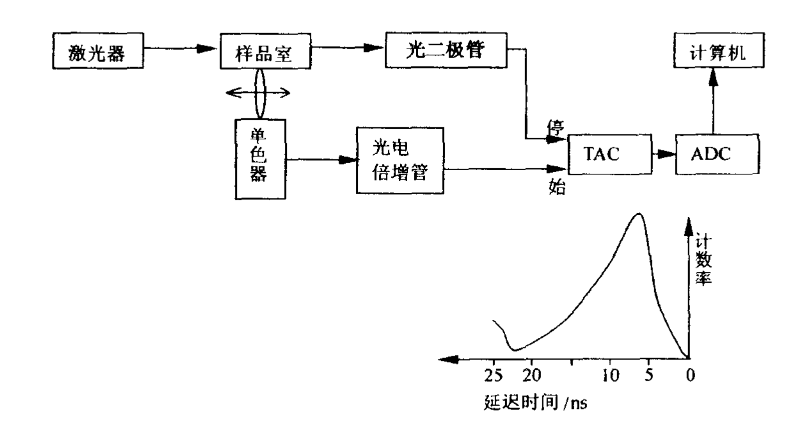


图 5.4.11 时间分辨激光诱导荧光法及其测量结果

至于小于 10^{-10}s 的时间分辨光谱，即使有超短脉冲激光器，除了条纹照相机(streak camera)外，大多数探测器已不够快了。这要求发展新的泵浦和探测技术，从而实现更快时间分辨过程的测量[13]。

§5.5 同步辐射技术

激光虽然具有非常好的光谱分辨率特点，但它能达到的光谱范围有一定的限制，即使用非线性光学倍频技术通常也只能达到 97nm，这是用氩离子激光器或Nd:YAG 激光器二倍频来泵浦罗丹明 6G 染料激光，再倍频产生 307～292nm 波段光，然后用脉冲 Ar 气喷流作为三次倍频介质，从而产生 102.5～97nm 波段光。虽然可以产生这么短波长的单色激光，但由于效率较低，几次倍频后激光强度已经很弱，此外，若用短波长的染料，则使用寿命很短，使用是不方便的，受限制的。用多光子激发技术，一般也只适用到真空紫外区，更短波长就很难实现。幸好同步辐射光源[21～23]是一种补充。

一、同步辐射光源

同步辐射是高速带电粒子在磁场作用下，即使不通过介质，只是在真空中，由于运动速度和方向改变(即有加速度)时所产生的一种电磁辐射。虽然早在 1940 和 1944 年苏联物理学家波密郎克已经讨论过这种现象，但着眼点是“在地面上测到的宇宙线电子能量上限”和“电子回旋加速器可能达到的最大能量”。真正引起重视的是在 1947 年实验上的一次偶然发现。在美国纽约州的通用电气公司实验室内，为检验新提出的同步加速器原理而建造的一台 70MeV 电子同步加速器上，

在4月27日的一次调机中发现电子枪出现打火现象,波洛克让一位助手哈贝尔进去用放在水泥防护墙的转角处的一面大镜子观察,意外地发现由于同步加速器环中的电子束流而引起的很亮的光斑,即使关掉电子枪也有。起先还以为是切连科夫辐射,但很快弄清楚这是同步辐射。

需要指出的是,国际上通常认为同步辐射首先是波洛克观测到,然后由美国许温格加以解释(1949年6月)。实际上我国朱洪元教授早在1948年2月4日在英国皇家学会会志上已发表论文计算了此种辐射的频谱、角分布和极化状态的表达式,文章收到的日期是1947年3月24日,比实验还早一个月。

同步辐射被发现以后,却为高能物理学家所讨厌,因为它损耗了高能粒子的能量,阻碍加速器内粒子能量的提高。到20世纪60年代以后,人们开始认识到同步辐射在非核物理领域中应用的可能性和重要意义,作了一些探索性研究。70年代以后进入它的实际应用阶段。至今,同步辐射光源的建造及研究、应用经历了三代发展,它们的主要参量见表5.5.1[22]。

表5.5.1 三代同步辐射光源的主要参量

代数	名称(地点)	E/GeV	E_c/keV	发射度 /nm·rad	典型光强 /(光子/s·mm^2·mrad^2)
第一代	SPEAR(美)	3.0~3.5	4.7	450	10^{12}
	ADONE(意)	1.5	1.5	200	
	DORIS(德)	3.7~5.5	9.2~23	270/560	
	BSRL(中)	1.6~2.8	0.88~4.7	390/76	
第二代	NSLS(美)	2.5	5.0	100	10^{13}~10^{16}
	RF(日)	2.5	4.1	130	
	SRS(英)	2.0	3.2	110	
	HESYRL(中)	0.8	0.51	166	
第三代	ESRF(法)	6	14	7	10^{16}~10^{20}
	ELEKTRA(意)	2	3.2	7.1	
	SPRING-8(日)	8	28.3	5.6	
	APS(美)	7	19.7	8	
	SRRC(中)	1.3	1.4	19.2	

第一代同步辐射光源是在那些为高能物理研究建造的储存环和加速器上"寄生地"运行的。如美国斯坦福SPEAR储存环,康乃尔大学电子同步加速器及中国北京高能物理研究所的e^+e^-对撞机(BSRL)等。它们不是为同步辐射应用专门造的加速器,而是利用储存环中电子束不适于作高能对撞的空闲时间使用。尽管用户很多,但两种应用对储存环的要求是不一致的。在高能物理实验中探测器就在正负电子束对撞点周围,因此,对电子束团的"发射度"(横截面长度×发射角,这里指的是一维发射度)要求不是那么高,通常几百nm·rad。而同步辐射实验站远离储存环,中间经过较长的单色器束线,希望发射度越小越好,这样同步辐射光强(它

的单位考虑了二维发射度)就高。于是专门为同步辐射应用而设计的第二代同步辐射光源在80年代就应运而生。

比较著名的第二代同步辐射光源有美国 Brookhaven 的 NSLS、日本筑波的光子工厂(PF)、英国 Daresbury 的 SRS,以及中国科学技术大学的合肥同步辐射光源(HEYSL)。它们的发射度大约在 100nm·rad,有了较大改善,光强也提高几百倍。随着第二代同步辐射光源的投入使用,出现了在一个实验设施上聚集大量学科和应用部门的科研人员日夜工作的独特壮观。

例如,图5.5.1是合肥同步辐射光源和实验站的示意图[21],同步辐射光源的主体是一台200MeV电子直线加速器和一台800MeV储存环:加速到200MeV的电子被注入到储存环中,然后再加速到800MeV,之后电子在环中稳定地回旋,产生同步辐射,强度缓慢衰减,直到下一轮输入。产生的同步辐射特征能量 E_c 由环中电子能量 E 和电子轨道曲率半径 ρ 决定

$$E_c = \frac{3\hbar c E^3}{2m^3 c^6 \rho} = \frac{2.218 \times 10^{-24} E^3}{\rho} \tag{5.5.1}$$

与 ρ 成反比,与 E 的三次方成正比。这里 E_c 和 E 的单位是 eV,ρ 的单位是 m。

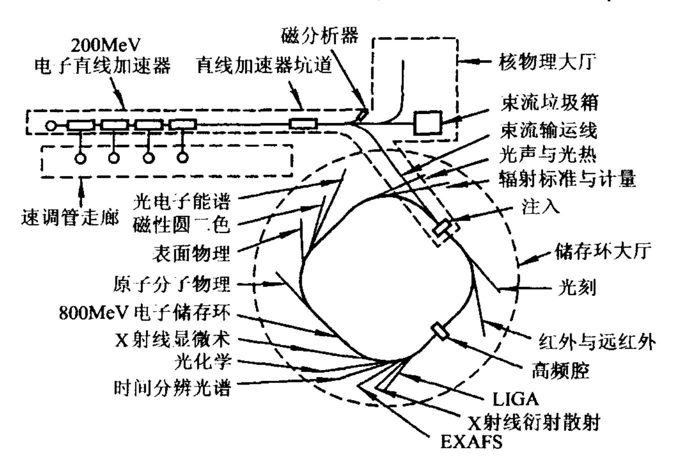


图5.5.1 合肥同步辐射光源和实验站

合肥同步辐射光源[21,24]的 $E = 800\text{MeV}$,$\rho = 2.2\text{m}$,代入算得特征能量 $E_c = 0.511\text{keV}$,特征波长 $\lambda_c = 2.42\text{nm}$,主要工作在真空紫外和软X射线区。现有5个实验站:光电子能谱、X射线光刻、时间分辨光谱、光化学和软X射线显微术。一个新的有扭摆器磁铁的XAFS站(6T超导磁铁)已经建成。二期工程在2004年已完成,共建8个实验站:表面物理、X射线衍射与散射、LIGA、原子和分子物理、光声和光热光谱、红外与远红外光谱、软X射线磁性圆二色、光谱辐射基准及计量测试。

总共 14 个实验站。从这些站名我们已经可以看到所涉及的学科已经不仅是物理学各分支学科,还有化学、生物学、计量学,同时还有微电子学、微加工、新材料合成等在工业上有应用背景的学科。

由于研究工作要求有更好的空间分辨、时间分辨、动量分辨和能量分辨,这推动了第三代同步辐射光源的诞生。它的光源亮度(光强)又提高了几个数量级,达到 $10^{16} \sim 10^{20}$ 光子/s·mm^2·mrad^2,这已经是 90 年代的事了。几个著名的已经运行的第三代同步辐射光源是:欧州法国的 ESRF,日本的 SPRING-8,美国芝加哥 ANL 的 APS 以及中国台湾新竹同步辐射研究中心的 SRRC。

从装置本身来说,第三代的标志是有更小的发射度和大量插入件的应用。一般发射度均小于 10nm·rad。

插入件(insetion device)是一系列周期地排列的磁铁,其周期数为 N,周期长度为 λ,插入在储存环两个弯转磁铁组件之间的直线段。当电子经过插入件时,在磁场的作用下,电子将沿一条近似为正弦曲线的轨道摆动,摆动的次数为 $2N$,摆动的曲率半径反比于磁场峰值 B_0。它的性能用偏转参数 K 描述

$$K = \frac{eB_0\lambda}{2\pi mc^2} = 0.934\lambda B_0 \tag{5.5.2}$$

其中,λ、B_0的单位分别为 cm、T。当 $K > 10$ 时的插入件叫扭摆器,用来使同步辐射波长向更短方向移动。当 $K < 1$ 时叫做波荡器,用来大大增加光强,并使同步辐射变为相干光。

扭摆器(wiggler)使用较高磁场 B_0和较长周期 λ 的插入件,使 K 很大。大的 B_0使电子运动轨道曲率半径 ρ 变小,从而使同步辐射光谱向高能方向移动,强度也增强 $2N$ 倍。例如,在合肥同步辐射光源上所加的扭摆器使用 6T 超导磁铁。

波荡器(undulator)使用短周期的稀土永磁体磁铁,λ 到几厘米,N 可以很大。另外,所用磁场较低,因此,电子在其中运动时,轨道只有轻微起伏,偏转角很小。这样,从不同磁极上发射的光子会相干叠加,产生干涉效应,使同步辐射光谱中出现一系列相干单色峰。它们的强度要增强 N^2倍。相干结果不仅强度增加,而且发射角也减小,近似为原来的 $1/\sqrt{N}$。两者合起来使同步辐射光强增加 2 ~ 4 个数量级。

二、同步辐射特点

同步辐射有以下特点:

(1) 具有很宽波段的连续光谱,加单色器后可得波长连续可调的单色光。

作圆周运动的单能电子产生的同步辐射象轫致辐射一样是连续光谱,因此,同步辐射本身是一种具有很宽波段的连续光,从远红外、可见、紫外、真空紫外、软 X

射线，一直到硬 X 射线，具体的光谱分布范围由电子能量、电子轨道曲率半径和插入件等决定。图 5.5.2 是中国已有的和将要建造的几台同步辐射装置的光谱亮度[25]，其中 1，2 和 3 是合肥同步辐射光源分别用普通弯转磁铁、超导扭摆器和波荡器产生的，4 和 5 是北京同步辐射光源分别用普通弯转磁铁和超导扭摆器产生的，6 是台湾新竹同步辐射光源用普通弯转磁铁产生的，7，8，9，10 是已设计完、将要建造的上海同步辐射光源分别用普通弯转磁铁、超导弯转磁铁、扭摆器和波荡器产生的。如果在同步辐射输出光路上加上可调波长的单色器，就可以得到各种波长的可调频单色光，谱线宽度决定于单色器的分辨率，通常 $\lambda/\Delta\lambda = 10^3 \sim 10^5$。因此，用同步辐射光源研究原子的能级结构、机制和各种动力学问题有很大的优越性，特别是对原子分子内壳层(包括内价壳层)的激发和电离更具有特色。

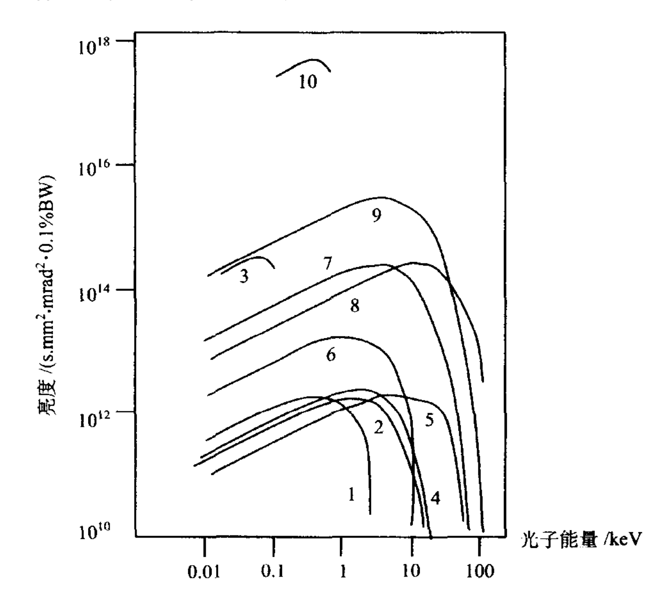


图 5.5.2　中国同步辐射光源的光谱亮度

1，2，3. 合肥同步辐射装置(弯铁，超导扭摆器和波荡器)；4，5. 北京同步辐射装置(弯铁和超导扭摆器)；6. 台湾新竹同步辐射装置(弯铁)；7，8，9，10. 将要建设的上海同步辐射装置(弯铁，超导弯铁，扭摆器和波荡器)

同步辐射光源的特征波长或特征能量定义为在 λ_c 两边谱功率相等，由于短波端光子能量大，因此，特征波长在光谱分布中靠近短波端，用它可以表征同步辐射光源在短波方面的工作能力，最短可用的波长约在 $\lambda_c/5$ 处。例如，合肥同步辐射光源的 λ_c 为2.43nm(相当于能量 0.51keV)，最短可用波长为 0.48nm (2.5keV)，加

超导(6T)扭摆磁铁后，$\lambda_{cw}=0.58\text{nm}$，减小 4 倍，最短可用波长为 0.12nm(10keV)，达到硬 X 射线范围。另一方面，长波方向则平缓下降，可延伸到 $10^4\lambda_c$，即红外。特征波长 λ_c 对一台固定的同步辐射光源是确定的，但光谱分布的峰值却依赖强度的定义。在实际实验情况下，同步辐射要经过单色器到实验站，单色器的能量分辨率是波长的缓变函数，在一定波段内可以近似看作常数，而谱分布随波长的变化却很剧烈。因此，更合理和实际一些的光强表示方法是以 1% 或 0.1% 带宽确定的光通量。例如，合肥同步辐射光源以 1% 带宽确定的光谱分布的峰值在 9nm 处(150eV)，两边下降为 2/3 的带宽为 2.5～100nm。

(2) 光强大。

作圆周运动的一个高度相对论电子每回旋一圈辐射的能量为

$$u=\frac{4\pi e^2E^4}{3m^4c^8\rho}=\frac{8.85\times10^{-32}E^4}{\rho} \tag{5.5.3}$$

E 是电子能量(eV)，ρ 是电子运动曲率半径(m)，u 的单位也是 eV。在合肥同步辐射储存环中回旋的电子可达 2.6×10^{11} 个，周期 T 为 209ns，因而平均束流强度 I 达 200mA，一个电子的辐射功率为

$$p=\frac{u}{T}=\frac{4.2\times10^{-25}E^4}{\rho} \tag{5.5.4}$$

p 的单位是 eV/s。总辐射功率以 W 为单位是

$$P=\frac{8.85\times10^{-32}IE^4}{\rho} \tag{5.5.5}$$

合肥同步辐射光源的 $E=8\times10^8\text{eV}$，$I=0.2\text{A}$，$\rho=2.2\text{m}$，于是 P 可达 3.3kW，比 X 光机(10～100W)强 30～300 倍。峰值光通量可达 1.8×10^{13} 光子数/s·mrad·100mA·1%带宽，通过单色器后在实验站内通常可达 $10^{10}\sim10^{11}$ 光子/秒，使用波荡器后光通量可提高 3 个数量级。

(3) 方向性好。

当电子速度接近光速时，同步辐射是沿着电子运动的方向发射的，辐射方向的半张角为

$$\theta_{1/2}=1/\gamma=mc^2/E \tag{5.5.6}$$

因此，同步辐射功率集中在电子运动方向上极小的立体角内，合肥同步辐射光源的半张角为 0.511MeV/800MeV≈0.6mrad。

(4) 是完全线偏振光，偏振平面在电子运动轨道平面内。

(5) 具有脉冲时间结构，有高的时间分辨性能。

合肥同步辐射光脉冲宽度约 60ps，周期为 5ns(一周分布 45 个束团)。如用单

束团运行,周期可到 0.2μs。因此,像激光方法一样,可作超快过程光谱学研究工作,如原子分子激发态寿命、分子反应动力学、生命过程等。

目前同步辐射光源也有些地方不如激光器:

(1) 不是相干光源,不过现在用波荡器可产生相干光,有了改善;

(2) 光谱线宽不如窄线宽激光器;

(3) 单色亮度不如高功率激光器;

(4) 脉冲宽度指标不如锁模激光器。

三、原子分子物理实验站

从同步辐射的以上优缺点可以看出,同步辐射在原子分子物理中的应用[26]主要集中在激光器难于达到的远紫外(真空紫外和软 X 射线)和远红外波段,和激光光源互为补充。主要作吸收光谱、光电子能谱、荧光光谱、分时光谱和离子质谱。另外,由于激光不具有偏振性,因此,用同步辐射作偏振或极化实验还是有其优点的。

同步辐射的缺点是分辨率远不如激光器好,在短波段尤其差。同步辐射在短波段分辨率还不够高的主要原因是单色器中光学元件造成的,特别是低的反射率造成辐射严重衰减,分辨率也受到实际限制,不过目前这些问题正在积极解决中。自 1989 年后,用在 100~1000eV 能量范围内的光束线上的新的单色器的能量分辨率几乎提高了一个量级,达到 2000~5000,即能量分辨 20~500meV,因而使短波方面原子分子研究得以更好地进行。

由于具有以上这些特点,目前国际上主要的同步辐射光源所研究的领域中,原子、分子物理和化学物理方面所占的比重为 10%~40%不等。有的如日本分子科学研究所的 UVSOR 储存环基本上是为这方面的研究而造的,日本光子工厂上有四条束线专门用来作原子分子物理,其中三条半在软 X 射线能区,一条能量分辨率最好达 5000,用波荡器,其他两条是 3000 以下,他们主要用光吸收法、飞行时间法高分辨离子谱仪、高分辨静电半球电子能谱仪、阈光电子能谱仪、各种符合谱仪、角分辨谱仪、单色仪测光谱法、极化实验等方法来研究原子分子、离子内壳层激发、电离和解离过程,从而对能级结构、截面、各通道分支比和各种物理现象进行研究。

下面具体介绍合肥同步辐射光源上原有的光化学站和二期工程已建成的原子分子物理站。这两个站均专为原子分子物理建造,主要作真空紫外同步辐射与原子分子作用的实验。

光化学站有一个 1m 单色器,波长范围 600~35nm,在 70nm 处分辨为 0.1nm(即分辨率 700),两维的束发射角为 $25\times5\mathrm{mrad}^2$(水平 × 垂直),样品处光斑尺寸为 2mm × 1mm,光通量为 10^{10}光子/s。由于在同步辐射储存环和光束线中真空要求很高,在 10^{-8}Pa 量级,而在作用室中使用气体样品,气压远远大于它,在 10^{-4}Pa 量级,

因此，在单色器和光化学站的实验真空室之间要求有一级差分抽气系统。光化学站实验真空室上有一个脉冲分子束源，一个光电离作用室，一个阈值光电子能谱仪，一个飞行质谱和一个四极质谱作电离和解离离子测量。

图5.5.3给出二期工程的原子分子物理光束线和实验站的示意图，它要配上波荡器，因此光强可以大2个量级以上，所有的各部件和探测器大致与光化学站相同，但能量分辨要求好得多，工作波长要求更短。具体指标如下：波长范围160～10nm(7～124eV)，分辨本领大于2000(在100nm处0.02nm)，样品处光斑尺寸为1×0.5mm^2，光通量1×10^{12}光子/s。因此对波荡器、单色器和探测器的要求高得多[27]。

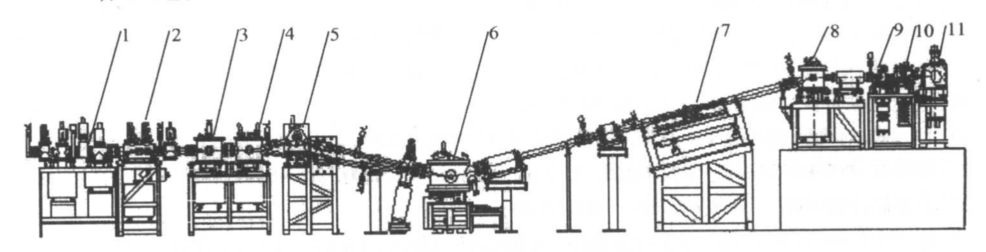


图5.5.3 合肥同步辐射光源原子分子物理光束线和实验站

1.前端；2.位置探测器；3.柱面镜；4.球面镜；5.平面镜；6.光栅室；7.反狭缝；8.后置镜；9.差分系统；10.气体吸收池；11.实验站

原子分子物理站的具体工作过程大致这样：利用超声分子束技术，将气相原子或分子(或固体物质经汽化后由载气载带)经超声膨胀和skimmer后形成准直的分子束；分子束与单色后的同步辐射垂直相交产生电离、解离等过程，产物用飞行时间质谱仪、阈值光电子谱仪、荧光光谱仪及多级光电离室等测量。这些仪器的单独或组合使用可以得到光电离质谱、阈值光电子谱、吸收谱、荧光谱或各种符合谱等。从这些谱可以得到原子分子的激发态和电离、解离通道的能量和结构、吸收截面、电离和解离截面、能量转移、反应通道及分支比等信息。

参考文献

[1] K. Siegbahn. α,β,γ Ray Spectroscopy, Chapter II. North-Holland Publishing Compamy,1965.

[2] F. Ajzenberg-Selove. Nuclear Spectroscopy. Academic Press; New York and London,1960:211～227.

[3] 徐克尊，陈宏芳，周子航. 近代物理学，第七章. 北京：高等教育出版社，1995；徐克尊，陈向军. 近代物理学，第六章. 合肥：中国科学技术大学出版社，2006.

[4] 王少阶. 电子偶素物理学. 物理，1985.14: 215.

[5] S. Berko and H. N. Pendleton. Positronium. Ann. Rev. Nucl. Part Sci,1980,30:543.

[6] W. Heitler. The Quantum Theory of Radiation. Clarendon Press, Oxford, 1954.

[7] E. Segre. Nuclei and Particles. W. A. Benjamin, Inc.,1997:54～61.

[8] O. Klein and Y. Nishina. Z. Physik, 1929,52:853.

[9] 尤峻汉.天体物理中的辐射机制. 北京:科学出版社,1983:185~226.
[10] P. P. Kana el al.. Elastic Scattering or γ-rays by atoms. Physics Reports,1986,140:75.
[11] S. Svanberg. Atomic and Molecular Spectroscopy. Springer-Verlag,1992,p56~64.
[12] A. 科尼.原子光谱学和激光光谱学,第十五、十一、十三章. 北京:科学出版社 1984.
[13] W. Demtroder. Laser Spectroscopy. Springer-Verlag,1996.
[14] 郭光灿,庄象萱.光学,第七章. 北京:高等教育出版社,1997.
[15] S. Svanbeng. Atomic and Molecular Spectroscopy. Springer-Verlag,1992:195~340.
[16] 夏慧荣,王祖赓.分子光谱学和激光光谱学导论.上海:华东师范大学出版,1989:230~370.
王祖赓.分子激光光谱学的进展.物理,1991,20:273.
[17] 姚启钧.光学教程.人民教育出版社,1981:466.
[18] 柯炼等.II-VI 族半导体激光器的新材料—ZnO 量子点.物理,1999,28:30.
陈良惠,叶晓军,种明.GaN 基蓝光半导体激光器的发展.物理,2003,32:302.
[19] W. Huang et al.. Phys. Rev. A,1994,49:R635.
[20] 邱元武,刘颂豪.超声分子束激光光谱.物理学进展,1986,6:209.
[21] 何多慧.神灯初放,中国科学技术前沿.北京:高等教育出版社,2000:203~242.
[22] 冼鼎昌.同步辐射应用的发展.物理,1995,24:642.
[23] H. Winik and S. Doniach. Synchrotron Radiation Research, Chapter 2 and 3. New York,Plenem,1980.
[24] 张新夷.合肥国家同步辐射实验室的现状与发展.物理,1995,24:665.
[25] 姜晓明,梁岫如.中国光源及其科学目标.物理,1995,24:675.
[26] 张立敏,张允武.同步辐射在原子、分子物理中的应用.物理学进展,1992,12:198.
[27] NSRL 二期工程初步设计报告·实验线站建设子项目,§3.3.4 原子分子物理线站(内部报告);中国科学技术大学国家同步辐射实验室网(www.nsrl.ustc,edu.cn).
[28] A.Baltuska et al., Nature, 2003,421:611.
霍义萍,曾志男,李儒新.阿秒脉冲测量的研究进展.物理,2004,33:907.

第六章　电子能谱学和电子动量谱学

原子分子的能级结构和动力学问题一直是原子分子物理学自20世纪初建立以来的最基本问题。最近20多年由于两方面原因使原子分子物理又有很大新发展。一是原子分子物理作为微观世界的第一个层次，已经成为许多学科的交叉点，对推动这些学科和应用技术的发展起了重大作用。到了21世纪建立在原子分子层次的测控(探测、识别、搬迁、甚至进一步重构、加工和控制)基础上的人类梦寐以求的原子分子工程将成为现实。二是原子分子物理中使用的两个主要手段——光子和电子探针——近20年有本质的重大发展：激光用于光谱测量使能量分辨率提高了几个数量级；同步辐射的应用使光谱范围扩大到真空紫外和软X射线能区；电子能量损失谱仪在原子分子物理中的应用使能级结构和动力学测量的范围和精度大大提高；(e,2e)电子动量谱仪的成功使用使我们能够从实验上研究原子、分子甚至是生物分子能壳分辨的以及固体能带分辨的电子轨道和波函数。这些推动原子分子物理学科本身向高分辨、高激发态、内壳层、动量谱和波函数、环境影响等更深层次的研究内容发展，并开辟新的研究领域。

要研究原子分子，必须使它们发生变化，例如，使原子分子激发和电离，而为使它们激发和电离，必须给它们能量，通常是使用光子束、电子束和离子束来提供能量。因此，光谱实验和碰撞实验是进行原子分子结构和动力学研究的基本实验方法。光谱实验中使用各种类型的光子束，除了使用各种光源灯来激发原子分子外，现在随着技术的进步，已经发展了多种光源，如红外光、微波、X射线和γ射线。不过，对于原子分子激发态研究来说，普遍使用的是激光光谱方法和同步辐射光谱方法，这在上一章已介绍。碰撞实验主要使用电子束和离子束。由于离子质量远大于电子，要使原子分子中电子激发，需要较高的离子能量，因此，离子束通常要使用较为昂贵的加速器得到各种类型和能量的离子。自20世纪70年代以后，不少小型加速器的主要研究领域逐步从核物理转向原子物理，特别是进行离子的能级结构研究具有很大的优越性。90年代以后更是专门建造了一些高剥离电荷态的离子束源(这在下一章要介绍)，用来研究原子、分子和离子的特性，这一章不再介绍。

由于电子的质量轻，不需要很大能量就可以使原子分子激发和电离，因此，碰撞实验中最有用的是电子碰撞方法。与靶电子的轨道速度相比，按入射粒子的能量可以分为慢电子与快电子。平常所说的慢电子是指速度可以与所研究的原子分子壳层的电子速度相接近的电子，如果用于价壳层研究的电子的能量在几十电子

伏特以下就属于慢电子范围。速度远大于壳层电子速度的电子称为快电子，快电子包括中能电子与高能电子，能量在 100eV～10keV 的电子称为中能电子。我们这儿讨论的快电子是在中能区。几百电子伏特的电子对价壳层研究是快电子，几千电子伏特电子对低原子序数的内壳层原子研究来说是快电子，至于重元素的 K 壳层激发和电离要用高能电子。原子分子的价电子激发态和电离态能量一般不超过 20eV，低能慢电子碰撞实验主要用来研究原子分子的价壳层电子激发态；快电子碰撞除了可用作价电子激发，得到绝对的振子强度之外，还用在研究原子分子内壳层激发和电离。

按运动学组合与电子散射角度范围分类，电子碰撞实验有三种普遍使用的模式。阈(threshold)式相应于入射电子能量刚好足够产生散射以及敲出电子具有近零能量；偶极(dipole)式是小角电子散射，特别是零度角电子散射，动量转移很小，来源于光吸收和小角电子散射之间的紧密连系；双体(binary)式是大角电子散射，相应于入射电子和一个靶电子之间靠近碰撞，剩余离子作为旁观者，从而有大的动量转移，即发生大角散射。

电子碰撞方法是研究原子分子结构和动力学的最重要方法之一。1914 年弗兰克和赫兹电子碰撞实验首次证实了玻尔的原子能级结构假说，推动了原子物理的发展。1925 年晶体的电子衍射实验证实了微观粒子的波粒二重性，推动了量子力学的发展。70 年代以来，特别是凯·西格班(K. Siegbahn)发展了光电子能谱方法，首先用测量光电离电子能谱代替测量 X 射线发射或吸收能谱的方法来研究原子壳层电子结合能，得到高得多的精度，并发现了结合能的化学位移，从而开辟了用电子能谱方法研究原子分子能级结构的方法，并在 1981 年获得诺贝尔物理学奖之后，各种电子能谱仪迅速发展起来，开辟一些新兴前沿研究领域，电子能量损失谱学和电子动量谱学是其中两个最杰出的研究领域[1]。

在电子碰撞方法中，最重要的一种是电子能量损失谱(EELS)方法，它得到原子分子的激发态能级结构、微分散射截面、广义振子强度和光学振子强度。此外，还有电子碰撞总截面测量，以及测量散射电子与原子分子碰撞产生的各种次级粒子的符合实验，例如，电子与光子符合，电子与电子符合(e,2e)，以及电子与离子符合等。特别是(e,2e)方法除了能得到原子分子电离能谱和三重微分电离截面之外，快电子的(e,2e)电子动量谱仪还能测量各个壳层的电子动量谱，得到原子分子内的电子轨道，或者说电子的动量密度和位置密度分布，目前是实验上进行原子分子占有和未占有壳层的电子波函数研究的唯一手段，是支持量子化学分子轨道理论的实验基础。它们已经成为研究原子分子能级结构、能态分辨波函数、化学键和化学反应活性、动力学以及获得绝对数据的新方法，有显著特色。再有，用极化电子束的实验这些年也得到很大发展，通过测量散射电子、电离电子和退激发光子来研究散射和电离过程中的自旋相关效应，如电子-电子交换效应、自旋-轨道和自

旋-自旋耦合作用,它可以减少非极化电子束中较强的库仑作用影响。目前用园极化的二极管 830nm 激光在 GaAs 晶体的(100)表面产生的光电子的极化度一般可达到 30%,使用应变 GaAs 也已达到 76%[74]。因此,电子与原子分子和离子的碰撞实验和理论获得了飞快的发展。世界上有专门的电子和原子碰撞物理国际会议(ICPEAC),与原子物理会议相间,每两年举行一次,自 1959 年以来到 2005 年已举行了 24 届。

本章介绍电子碰撞能谱学和动量谱学,分为电子能谱技术、散射截面、振子强度、电子动量谱和波函数作图以及固体蒸汽和薄膜电子碰撞谱学五个部分。在介绍过程中也给出电子碰撞方法与光谱方法的比较。

§6.1　电子能谱技术

一、静电型能量分析器[2]

在原子物理中测量电子能谱常用静电型能量分析器,而不像核物理和高能物理中,由于电子能量较高而用磁谱仪。这是由于在低能电子情况下要使用和控制低磁场并有高的精度是很难的,而且要消除外界杂散磁场也是很困难的。静电型能量分析器最常用两种:半球分析器和筒镜分析器,我们在这儿重点介绍。除此之外,还有 127°偏转分析器、平面镜分析器、减速场分析器等[2],这儿不再介绍。

半球分析器简写为 180°-SDA(hemispherical deflection analyzer),由两个同心半球面组成,内球面电位为 V_1,外球面电位为 V_2,在分析电子时,内球面电位大于外球面电位,即它们之间所加的电位差 $\Delta V = V_1 - V_2$ 为正,两球面之间为球对称电场,电场强度沿径向,由内球面指向外球面,r 处电场强度大小为

$$\mathscr{E}(r) = \frac{R_1 R_2}{R_2 - R_1}\frac{\Delta V}{r^2} \tag{6.1.1}$$

R_1 和 R_2 是内和外球半径,如图 6.1.1 所示。电子在这样的电场中将作平面运动,如果要求垂直进入入口膜孔的电子束沿中心轨道 $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ 作圆周运动通过半球,通过的电子能量,即电子通过能 E_p 可用静电力 $e\mathscr{E}(R_0)$ 等于向心力 mv_p^2/R_0 来确定,由于 $E_p = mv_p^2/2$,有关系

$$E_p = \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} e\Delta V \tag{6.1.2}$$

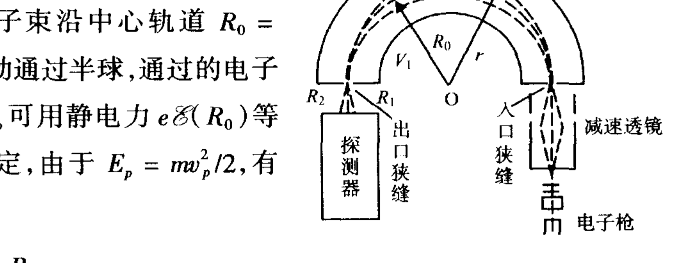


图 6.1.1　半球形分析器结构

入射能量 E 不同于 E_p 的电子通过的不是圆形轨道,由理论力学比耐公式可以得到用平面极坐标系(r,φ)表示的半球分析器内的一般轨迹方程为

$$y(\varphi) = -y_0\tan\alpha\sin\varphi + (y_0 - C^2)\cos\varphi + C^2 \tag{6.1.3}$$

其中,$y(\varphi) = R_0/r(\varphi)$, $y_0 = R_0/r_{in}$, $C^2 = E_p y_0^2/[E\cos^2\alpha - 2E_p(1-y_0)]$, φ 是极角,r_{in}是电子入射半径,α 是电子入射方向与法线夹角,即电子入射半张角。我们感兴趣的是电子离开出口处的半径 r_{out},将 $\varphi = 180°$代入式(6.1.3),得

$$r_{out} = \frac{R_0}{2C^2 - y_0} \tag{6.1.4}$$

现在讨论它的聚焦特性,当 $E = E_p$, $r_{in} = R_0$时, $y_0 = 1$, $C^2 = 1/\cos^2\alpha$,在 $\alpha = 0$ 附近有

$$r_{out} = \frac{R_0}{2\sec^2\alpha - 1} \approx \frac{R_0}{1+2\alpha^2} \approx R_0(1-2\alpha^2) \tag{6.1.5}$$

由此可见,当 α 很小时,在一级近似下, $r_{out} = R_0$,以不同入射角进入半球的电子均在同一点出射。此外,电场是球对称的,不同极角入射的电子也会聚焦到同一点。因此,同一能量不同发射角的电子会聚焦在出口处一点,半球静电分析器可以实现二维的点对点的聚焦,在同样分辨率下有较高的传输率。

现在讨论它的色散特性,当 $\alpha = 0$, $r_{in} = R_0$时, $y_0 = 1$, $C^2 = E_p/E$,在 $E = E_p$附近, $E = E_p + \Delta E$,有

$$r_{out} = \frac{R_0 E}{2E_p - E} = \frac{R_0(E_p + \Delta E)}{E_p - \Delta E} = R_0\frac{1+\Delta E/E_p}{1-\Delta E/E_p}$$

$$\approx R_0\left(1 + \frac{2\Delta E}{E_p}\right) = R_0\left[1 + 2\frac{(E-E_p)}{E_p}\right] \tag{6.1.6}$$

因此

$$\Delta r_{out} = r_{out} - R_0 \approx \frac{2R_0\Delta E}{E_p} \tag{6.1.7}$$

由此可见,入射能量不同于 E_p的电子将在 180°偏转后沿径向展开, r_{out}与 E 成线性关系,这是半球静电分析器能进行能量测量的关键。只要在出口中心轨道处放置通道电子倍增器并扫描补偿电压或在出口狭缝处放置位置灵敏探测器就能够得到电子的能谱,前者是单点式扫描测量,后者是多道能谱测量。

静电半球分析器的能量分辨可以由式(6.1.5)和式(6.1.7)近似给出

$$\Delta E \approx \left(\frac{\Delta r}{2R_0} + \alpha^2\right) E_p \tag{6.1.8}$$

实际情况更复杂,对于入射和出射是圆孔并相等情况,下面公式可以给出较好的结果

$$\Delta E = \left[\frac{0.86d}{2R_0} + 0.25\alpha^2\right] E_p \tag{6.1.9}$$

d 是入射和出射孔的直径。因此,能量分辨与电子通过能成正比,电子通过能越小,入射和出射孔的直径越小,电子束入射张角越小,球半径越大,能量分辨越小。在电子入射能量 E_0低时,电子直接入射,$E_0 = E_p$,ΔE 与 E_0成正比,即与 E_0有关。当 $R_0 = 200\text{mm}$, $d = 1\text{mm}$, $E_p = 15\text{eV}$ 时,保证最大出射亮度时的 $\alpha = 0.045 = 2.6°$,$\Delta E \approx 40\text{meV}$。若 $E_p = 1500\text{eV}$,则 $\Delta E = 4.0\text{eV}$,大 100 倍。因此,在高入射能量时,如果电子束直接进入半球分析器,能量分辨会很差。为了减小能量分辨,须用小 E_p,常在半球分析器前加一个减速透镜,使电子先通过减速透镜成为低能电子进入半球分析器。当使用减速透镜后,半球静电分析器的能量分辨就与要分析的电子能量关系不大,只与分析器的参量 R_0、d、α 和 E_p有关。

筒镜分析器简称 CMA(cylindrical mirror analyzer),由两个同轴圆筒组成,电子源和探测器置于二圆筒轴线上,空心内筒的圆周上开有入口和出口环形狭缝,如图 6.1.2 所示。设内筒半径为 R_1,外筒半径为 R_2,通常外筒加负电压 $-V$, V 为正,内筒接地,内外筒之间有一个轴对称静电场,电场强度只有径向分量,半径 r 处的电场强度为

$$\mathscr{E}_r = \frac{V}{\ln(R_2/R_1)} \cdot \frac{1}{r} \tag{6.1.10}$$

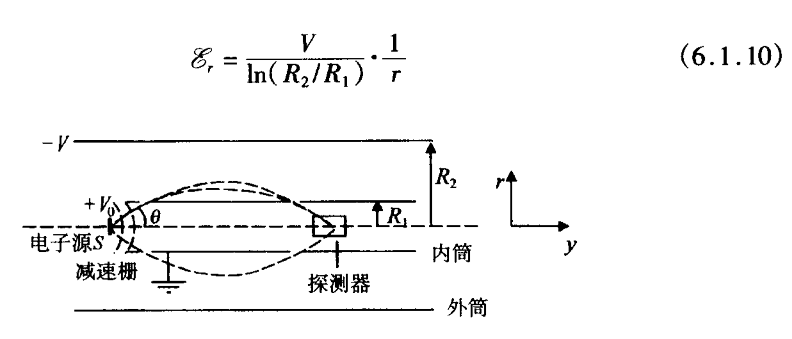


图 6.1.2 筒镜分析器结构

电子在内筒内运动不受电场作用,由源 S 进入入口环缝后在两圆筒之间受轴对称电场作用,沿轴线 z 方向电子不受力,保持速度不变,沿 r 方向先受电场的排斥作用而减速,达到零速度后又折向内筒加速运动,通过出口环缝后被探测器

记录。

通过建立轨迹方程可以证明，在电子从源 S 以相对轴线偏离角度 $\theta_0=42.3°$入射，在轴线上成像点距源 $L_0=6.13R_1$时，筒镜分析器对相同能量入射但有不同 θ 角（相差不大）的电子有聚焦特性，此外，由于电场是旋转轴对称，不同 φ 角的电子也会聚到一点，因此，筒镜分析器也是二维的点对点聚焦。

可以证明，满足二维聚焦条件的电子能量由下式决定

$$E_p\approx\frac{1.31\text{eV}}{\ln(R_2/R_1)} \tag{6.1.11}$$

筒镜分析器也有较好的色散性，可以证明，从源 S 出发，以固定的 θ_0角入射、有不同能量 $\Delta E=E-E_p$的电子回到轴线上的距离变化 $\Delta L=L_{out}-L_0$为

$$\Delta L\approx 5.60R_1\frac{\Delta E}{E_p} \tag{6.1.12}$$

也就是说，出射距离与能量有线性关系，筒镜分析器是能量色散型分析器，可以用作能量分析。过去它与半球分析器用得均比较多，但后来的工作表明，在低能量分辨时，它的灵敏度比半球分析器高；能量分辨率提高后，还是半球分析器的灵敏度高。因此，使用半球分析器的逐渐多起来，这儿不再仔细介绍。

二、电子能量损失谱方法

原子分子激发能 E_j可以用光吸收方法通过测量吸收谱峰直接得到：$E_j=h\nu$，也可以用电子能量损失谱仪通过测量非弹性散射的电子能量损失谱而得到。设入射电子的能量为 E_0，电子和原子的质量分别为 m 和 M，散射角为 θ，如图 6.1.3 所示。则由能量和动量守恒定律可以得到散射电子的能量 E_a为

$$\begin{aligned}E_a=\left[\frac{1}{(m+M)^2}\right]\Big\{&(M^2-m^2)E_0-(m+M)ME_j+2m^2\cos^2\theta E_0\\&+2m\cos\theta E_0\left[m^2\cos^2\theta+(M^2-m^2)-(m+M)\frac{ME_j}{E_0}\right]^{1/2}\Big\}\end{aligned} \tag{6.1.13}$$

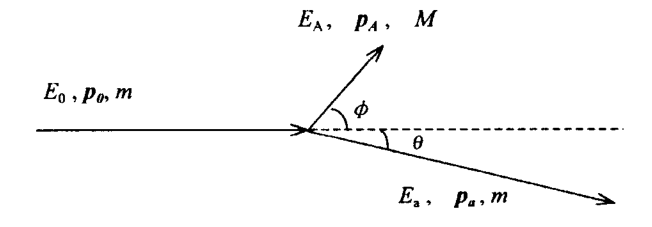


图 6.1.3　电子碰撞运动学

由于 $m \ll M$,在通常的快电子碰撞实验中满足 $1 \ll E_0/E_j \ll M/m$,因而有 $E_a \cong E_0 - E_j$,发生非弹性散射时的入射电子的能量损失值 E 近似为激发能

$$E = E_0 - E_a \approx E_j \tag{6.1.14}$$

于是通过测量电子被原子分子散射的能量损失谱可以直接得到原子分子的各个激发能量,从而可以确定它们的价壳层、内价壳层、内壳层以及分子的芯壳层的激发态结构。这些激发态结构包括里德伯态、自电离态、双电子激发态等。这就是电子能量损失谱方法(electron energy loss spectroscopy),简称为 EELS。这种测量装置称为电子能量损失谱仪。在快电子条件下,利用式(6.1.14)测量的精度可以很高,例如,当 $E_0 = 2.5$keV 时,仅由于用式(6.1.14)带来的测量 He 的第一允许激发能($E_j = 21.217$eV)的误差小于 0.1meV。

电子能量损失谱仪主要由四部分组成:电子枪(产生一定能量的电子束)、单能器(减少电子束的能量分散,提高能量分辨率)、作用室(通入待测原子分子气体或蒸气与电子发生作用)和能量分析器(测量散射电子能量)。图 6.1.4 是在中国科学技术大学研制成功的一台高能量分辨快电子能量损失谱仪结构图,实物照片见《现代物理知识》第 9 卷 4 期(1997)封二图 1 和 3[3]。它由电子枪、单能器、作用室和能量分析器以及一系列高低压供电系统、通道电子倍增器、计算机在线数据获取和控制电子学系统、磁屏蔽系统及真空系统组成。电子枪产生一定能量(1~5keV)的电子束,灯丝热发射的电子能量服从玻尔兹曼分布。普通钨丝电子脱出功较大,约4.52eV,工作温度较高,>2500K,能量分辨约 1eV。加入少量 ThO_2 的钍钨丝的电子脱出功较小,约 2.63eV,加热温度低一些,在 2000K 以下,能量分辨减小到约

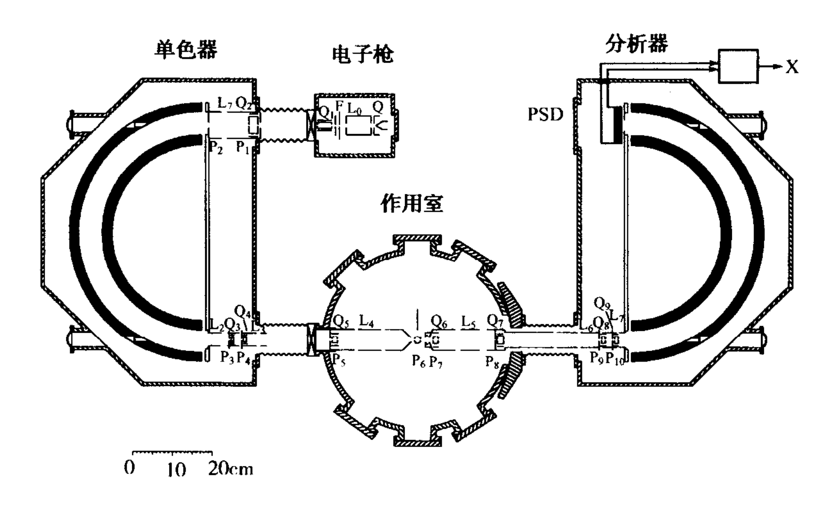


图 6.1.4 电子能量损失谱仪[5]

0.5eV,仍嫌大。但使用寿命较长,发射电流较大。能量分辨更小的是 LaF_6灯丝,它的电子脱出功为2.66eV,工作温度仅为1600K,能量分辨约0.3eV,其缺点是容易氧化[4]。该装置用单能器使电子束能量分辨减小到50meV。单能器是静电型半球能量分析器,电子通过能为10~50eV,它们之间有减速比为100的电子光学减速透镜。单能器出来的电子经100倍加速恢复到原来的能量1~5keV后,进入作用室与原子分子碰撞,分析器与单能器相同,工作完全对称,最后由微通道板电子倍增器记录通过分析器到达的电子。

在能量分析器输入前面加了一个电压可自动扫描的作能量补偿用的电子光学透镜,由于分析器与单能器的工作点完全对称,补偿电压值即为散射电子的能量损失值,因此,由计算机控制自动扫描这个补偿电压就可得到电子能量损失谱。

电子能损谱方法与光吸收方法比较,在测定激发态能级方面各有所长。首先,激光光谱能达到的光谱范围有一定的限制。使用多光子激发和非线性光学倍频技术产生短到97nm(12.8eV)波长的激光已经很困难,因此,激光光谱法很难应用到更高能量的价壳层激发态以及内价壳层和内壳层激发态的研究中。用同步辐射可以工作到很短的波长,但需要若干个工作在不同波段范围的复杂单色器。而快电子通过原子时,相当于有一个时间很短的电磁场脉冲作用到原子上。由傅里叶分析,时域中的一个快脉冲对应的是频域中的平坦分布。因而,快电子与原子分子作用相当于一个有各种能量的虚光子场作用到原子分子上,能够在很宽的能量范围内得到能量损失谱,而确定虚光子能量的电子能量损失值由一台简单便宜的直流稳压电源提供,它可以很容易地实现从红外直到X射线很宽的能量范围内扫描。因此,它既可以用于价壳层,又可以用于内壳层研究。

其次,从能量分辨看,激光光谱有最好的能量分辨。在真空紫外区域,同步辐射有好的能量分辨,但由于单色器的能量分辨 ΔE 不是常数($\Delta E = E\cdot\Delta\lambda/\lambda$),随光子能量增加而线性或更高次方变坏;在原子分子物理研究中,使用的是气体靶,要求光束强度较大,单色器的狭缝不可能很小,在软X射线能区,若设通常所用的单色器的分辨本领 $\lambda/\Delta\lambda$ 为常数,在1000左右,即设 ΔE 与 E 为线性关系,因而光子能量为80和800eV时对应的能量分辨 ΔE 分别为80和800meV。当然,近几年单色器的能量分辨本领有很大提高,已可达到几千,甚至10000。而快电子能损谱仪的能量分辨主要决定于静电分析器,近于常数,与激发能量关系不大,现在做到50meV已经不是很难,最好已达到14meV。因此,尽管同步辐射可用于研究原子分子高激发能态的能级结构,但在激发能达到几百eV的软X射线能区,电子能量损失谱仪的能量分辨是最好的。

由于电子碰撞跃迁过程不涉及光子吸收和发射,存在动量转移过程,因此,在光学方法中涉及单光子的吸收和发射所要遵循的跃迁选择定则在电子碰撞中不适用,电子能损谱仪的另一个优点是一般说来它不受电偶极辐射跃迁选择定则的限

制,可以在较大动量转移条件下(如在非0°散射角)研究非偶极作用即禁戒跃迁所涉及的能级特性,例如涉及单光子的磁偶极跃迁、电四极跃迁,甚至光学方法中涉及单光子过程中由于角动量守恒而严格禁戒的电单极跃迁。这些通常不能被光学方法探测,除非用多光子吸收方法。

除此之外,电子能量损失谱仪在测量微分散射截面、绝对光学振子强度方面的优越性在后面讨论。

在能谱测量中需要进行能量绝对定标。电子能量损失谱仪的能量线性(即能量损失电压测量值与激发能之间线性关系)刻度较简单,由于两者单位都只涉及电压,当电压值能够精确测量时,只需要利用一个能量点就可以刻度。例如,用弹性散射峰对应的多道道数作为能量零点,或用某个原子或分子的已精确知道能量的能级来刻度,后者对于内壳层尤其重要。在 Moore 的《Atomic Energy Levels》书中可找到许多原子的能级,可以作为标准用来刻度。

总之,低能电子能损谱仪的分辨率虽不如光学方法好,由于可以研究禁戒跃迁以及测量微分散射截面,因而在原子分子物理中仍然是一种常用方法,它特别在表面物理中得到了巨大的应用。中能电子能损谱仪具有以上几个优点,已成为光吸收方法在价壳层高激发态和电离态,特别是内壳层研究方面的一个有力竞争对手,被称为"穷人的同步辐射装置",这些年得到了长足的发展。

自从20世纪60年代末到现在已经测量了许多种气态原子和分子的能量损失谱,包括惰性气体原子、普通气体分子、有机分子和蒸气原子分子。早期大量使用几十 eV 入射能量的低能电子能量损失谱仪,能量分辨较好,在几十 meV,大量测量的是价壳层低激发电子态。1972年第一次用能量分辨为500meV的快电子能量损失谱仪测量原子分子内壳层激发能谱,到1984年在加拿大 UBC 大学 C.E.Brion 组建起了一台高分辨快电子能量损失谱仪,主要测价壳层光学振子强度。由于它在保持高分辨率情况下又有较大的透射率,因此可以用来测0°角价壳层和内壳层能量损失谱。经过几年调试,到1987年开始陆续发表物理测量结果,现在能量分辨在48~270meV之间可调,最大入射电子能量为3.7keV[6]。他们还有一台最高入射能量为8keV的能量损失谱仪,但能量分辨差,仅为1eV,不过加了一个飞行质谱,可作散射电子与正离子符合测量[7]。这两台谱仪均只能在0°角测量。

巴西里约热内卢大学的 G.G.B.Souta 组在1985年后建成一台最大入射能量为1.3keV,能量分辨为600meV,最小散射角1~2°的电子能量损失谱仪[8],Brion 退休后,他的高分辨电子能量损失谱仪送给了他们。日本有两台,电气通讯大学的一台最大入射能量为500eV,能量分辨为40meV,最小散射角为2°;上智大学的一台能量分辨为80meV,可以转到0°角[9]。

美国 Indiana 大学 Bonham 组在1991年建成一台高入射能量(25~28keV)、低能量分辨(2~4eV)和角分辨为0.6°~4.2°的快电子能量损失谱仪,作内壳层广义振

子强度测量。加拿大 Waterloo 大学 K.T.Leung 组在 1993 年[10]、McMaster 大学 A.P. Hitchcook 组[11]在 1995 年也分别建成一台角分辨快电子能量损失谱仪,入射能量分别为 2.5 和 1.4keV,它们都是用交叉束方法,能量分析器用静电半球型加上通道电子倍增器,转动角度范围较大,−10°~110°。前者电子枪后无单色器,能量分辨为 0.8eV,后者有单色器,能量分辨到 0.5eV,均用来作价壳层和内壳层微分散射截面和广义振子强度测量。

1993 年在中国科学技术大学建成的一台类似的高分辨快电子能量损失谱仪的能量分辨已达到 50meV,最大入射能量为 5keV,转动角度范围 −5°~+15°。用它已经测量了 He、Ne、Ar、CO 等多种原子分子的能量损失谱,如图 1.2.3。其能量分辨与加拿大 UBC 大学的那台差不多,但能转动角度,是世界上综合性能最好的一台[5]。最近他们已在电子束两边加上正、负离子飞行质谱,将通道电子倍增器改为微通道板一维位置灵敏探测器作多道能谱测量,建成快电子多道能量损失符合谱仪,可作原子分子的激发、电离和分子解离研究[12,13]。

三、光电子能谱和电子束电子能谱[14,15]

电子能量损失谱仪测量的是入射电子被样品原子分子散射后的能量损失,而不管原子分子是否被电离和发射出电子。当然它主要用来研究原子分子的激发态结构,而不是电离信息。通常所谓的电子能谱仪则是探测样品在入射粒子作用下发射出来的电子,分析这些电子的能量分布、强度和角分布,也就是通过研究原子分子的电离过程来了解样品的组成和原子分子的电子结构。

电离信息中最重要的物理量是电离能,第三章已经详细地讨论了理论上分子各种电离能的概念,原子情况下除不用势能曲线外,其他概念均适用。实验上主要是用电子能谱仪通过测量电离电子的能量来得到电离能。电子能谱仪的入射粒子可以是光子,也可以是电子。目前应用得最多的是用光束激发样品,即光电子能谱。对于光电子能谱来说,原子分子的电离能 ε_f 与入射光子能量 $h\nu$ 和光电子能量 E_e 之间有如下关系

$$\varepsilon_f = h\nu - E_e \tag{6.1.15}$$

有两种主要的光电子能谱:X 射线光电子能谱 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)和紫外光电子能谱 UPS(ultraviolet photoelectron spectroscopy)。它们都使用静电型能量分析器来测量样品发射出来的电子,只是激发源不同。XPS 用 X 射线激发,X 射线源主要由灯丝、栅极和阳极靶构成,灯丝发射的电子被阳极高压电场加速打到阳极靶上而产生 X 射线;X 射线能量由靶材料决定,依赖于研究工作的要求。常用的 $\mathrm{MgK}\alpha_{1,2}$、$\mathrm{AlK}\alpha_{1,2}$ 和 $\mathrm{CuK}\alpha_1$ 的 X 射线能量分别为 1254,1487 和 8048eV,它们的谱线自然宽度分别为 0.7,0.9 和 2.5eV。可以看出谱线较宽,且随能量增加而变宽。

这对高分辨光电子能谱是不利的。为了提高谱仪的能量分辨率,类似电子能量损失谱仪加单色器一样,还要进一步使 X 射线单色化,常用的办法是加弯晶谱仪。

近十年同步辐射光源有了很大的发展,同步辐射光源是一个能量连续可调、高强度和单色性好的紫外和 X 射线光源,在 keV 能区,其能量分辨可以好一个数量级,达 100meV,因而是一种较理想的光电子能谱激发源,它的应用大大提高电子能谱仪应用的深度和广度。

紫外光电子能谱使用紫外线源作激发源。最常用的紫外灯是冷阴极放电管,用石英玻璃做,阴极和阳极加高压(1~5kV),管内充惰性气体。当管内放电后电压降低并维持放电,使气体原子激发或电离,并产生紫外线。最常用的气体是 He,产生 HeI 的 2p→1s 的 21.21eV 和一次电离的 HeⅡ的 40.8eV 的紫外线。有时也用 NeⅠ产生的 16.8eV 和 NeⅡ的 26.9eV 紫外线。

除了光电子能谱仪可用来研究原子分子的电离过程之外,也可以用电子束碰撞方法来做电离实验,获得电离能谱,这就是电子束电子能谱。不过单纯使用能量损失谱仪不能得到电离能谱,因为在忽略离子的反冲动能情况下,能量损失值 $E = E_0 - E_a$ 应等于电离能 ε_f 加上电离出来的电子的动能 E_b。电离能满足关系

$$\varepsilon_f = E_0 - E_a - E_b \tag{6.1.16}$$

为了得到电离能除了使用一个静电能量分析器来测量散射电子的能量 E_a 外,还需要再加一个电子能量分析器来符合测量 E_b,这就是(e,2e)装置。由于两个出射电子是不可区分的,习惯上将能量较高的电子称为散射电子,用 a 标示,能量较低的电子称为敲出电子,用 b 标示。

实验上常常是在一定 θ 角和 φ 角下固定测量 E_a 和 E_b,改变 E_0 值得到电离能谱。Ar 原子的电离能谱如图 6.1.5 所示。由图可以清楚地看到 Ar 原子基态 3p 壳层的 15.76eV 和内价壳层 3s 壳层的 29.2eV 的电离峰。从电离能谱不仅可以得到原子的束缚能信息,而且可以进行自电离效应和俄歇效应的细致研究,当使用较高分辨率的电子能谱仪时,还可以得到由于原子中电子的强关联而产生的在电离阈值附近的精细伴线结构,如图中能量在40.3eV附近的 $3s^{-1}$ 伴线峰包,这类似于光电离中的 EXAFS 实验。

(e,2e)谱仪不仅可以得到原子分子的电离能谱和三微分截面信息,而且在某种特殊的运动学条件下,测量不同角度的电离能谱,还可以得到原子分子能壳分辨的电子动量谱和波函数信息,这将在第四节讨论。

有一种专门测量俄歇电子的电子能谱方法称为俄歇电子能谱 AES(Auger electron spectroscopy),它常用电子枪作激发源,电子能量 2~5keV,电子束打到原子分子上使内壳层电子电离从而产生俄歇电子。俄歇电子能谱呈线状谱,反映能级结构。研究也表明俄歇电子谱线也受原子所处化学态和物理态的很大影响,它们的化学

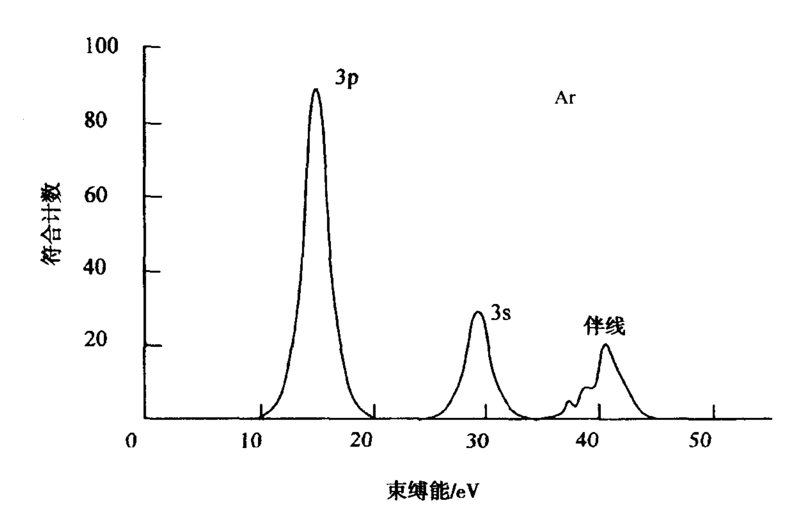


图 6.1.5　Ar 原子的电离能谱

位移常常比光电子线的化学位移大得多，因而也可用来鉴别化学态。

用电子枪激发俄歇电子谱主要用在低能俄歇线，如 100eV 以下，产生高能俄歇线要用 X 射线源。这是由于电子和光子产生内壳层电离的截面随能量的变化关系不同造成的。

在电子入射情况，当入射电子的能量 E 大于某一壳层结合能 E_B 后，电离截面随入射电子的能量增加而增大。在 E 大致是 E_B 的 3～7 倍时有最大电离截面，E 再大时截面又缓慢减小，如图6.2.2上 Q_I 曲线所显示的那样。当 $E=4E_B$ 时，L 与 K 壳层电离截面随 E_B 变化有关系

$$\sigma_L = 5\times10^{-15}E_B^{-1.56}(\mathrm{cm}^2),$$

$$\sigma_K = 2\times10^{-14}E_B^{-2}(\mathrm{cm}^2)$$

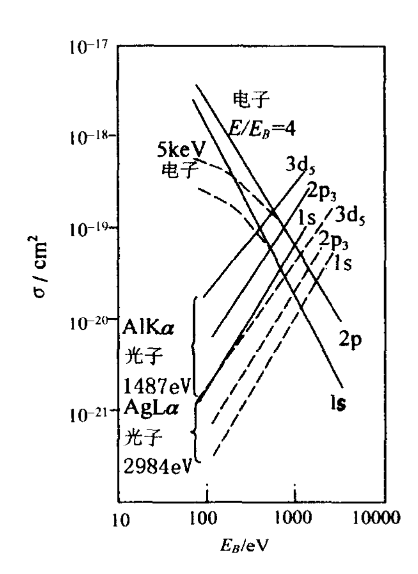


图 6.1.6　电子和光子的电离截面

如图 6.1.6 上实线所示[14]。当 $E>4E_B$ 时，σ 缓慢下降，因而在 E 固定取 5keV，E_B 较小时，σ 要偏离直线变小，截面对 E_B 的曲线应为图中虚线所示。但光子电离却相反，如图所示是用 AlKα 的 1487eV 和 AgLα 的 2984eVX 光子激发的电离截面，随电离能接近光子能量时，电离截面迅速增大。因此，很明显，X 射线激发产生高能俄歇

线的截面大,电子激发产生低能俄歇线的截面大。用电子束电离,主要电离外层。如用固体样品,由于电子散射而增加低能电子数,将更增强外层电离。

由于电子激发对低能俄歇电子有利,而且X射线光电子谱仪在100eV以下的低能区在技术上存在较多困难,因此,用电子激发的低能俄歇电子有较大的重要性,也有较大的强度。联合运用俄歇化学位移和光电子化学位移,对于鉴别化学态是有很大好处的。现在公司卖的大型电子能谱仪通常用大尺寸的半球静电分析器来测量次级俄歇电子或光电子能谱,激发源既有X射线,也有电子束,因此,是多用途的设备。

§6.2 散射截面和电离、解离截面

利用能量损失谱仪不仅可以测原子分子的激发能量,而且可以测微分散射截面(DCS)、积分散射截面(ICS)和全截面(TCS)。

一、微分散射截面

当入射电子能量 E_0 确定时,一般定义三重微分截面 $d^3\sigma(E_0,E,\Omega)/dEd\Omega$。如果假设入射电子与散射原子的作用是中心力场或力场对 z 轴是对称的,则可以取入射电子方向为原子的 z 轴方向,不同 φ 角的散射电子有相同的动量转移,不同 θ 角的散射电子有不同的动量转移,因此对于非极化的原子,微分散射截面与 φ 角无关,有意义的是双重微分截面 $d^2\sigma(E_0,E,\theta)/dEd\theta$。对于某一特殊过程 j,如分立能级的非弹性散射或弹性散射,双重微分截面对它的能量损失峰面积积分,就得到通常的随散射角 θ 变化的微分截面 $d\sigma_j(E_0,\theta)/d\theta$。

低能时玻恩近似不能用,理论上需用其他方法处理,比较复杂。在快电子非相对论碰撞情况下,考虑作用势V是电子与其他电子和核的库仑静电作用,忽略交换效应,对一确定的散射过程 $i\rightarrow j$,Bethe用玻恩近似推得快带电粒子被原子分子的微分散射截面为[16]

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega}\overset{\text{a.u.}}{=}\frac{1}{4\pi^2}\frac{p_a}{p_0}\left|\int e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\psi_j^*(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\cdot V\psi_i(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\cdot dr_1\cdots dr_N dr\right|^2$$

$$\overset{\text{a.u.}}{=}4K^{-4}\frac{p_a}{p_0}\left|\varepsilon_j(K)\right|^2 \tag{6.2.1}$$

式中,ψ_i 和 ψ_j 分别是靶初态(基态)和末态波函数,$\boldsymbol{r}$ 是原子中跃迁电子相对靶质量中心的位置,$\varepsilon_j(K)$ 为原子从 i 态到 j 态的跃迁矩阵元

$$\varepsilon_j(\boldsymbol{K}) = \langle\psi_j \mid \sum_{k=1}^{N}\exp(i\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r}_k) \mid \psi_i\rangle$$

$$= \int \psi_j^* \sum_{k=1}^{N} \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{r}_k) \psi_i \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \cdots \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N \tag{6.2.2}$$

$\boldsymbol{p}_0$和 $\boldsymbol{p}_a$是电子散射前和后的动量，如图 6.1.3 所示，$\boldsymbol{K}$ 是动量转移，在原始玻恩近似下，用的不是动量，而是波矢，动量转移应用 $\eta\boldsymbol{k}$，差一常数，但在原子单位下，$\eta = 1$，因而我们用动量转移 $\boldsymbol{k}$ 代替波矢，有

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p}_a \tag{6.2.3}$$

它的大小为

$$K^2 = p_0^2 + p_a^2 - 2p_0 p_a \cos\theta \tag{6.2.4}$$

在原子单位 a.u.中，K 取 $\hbar/a_0$，$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 取 a_0^2作单位。

此微分截面是两个因子乘积，一个是运动学因子，是动量转移函数，与靶结构无关，后一个是$|\varepsilon_j(\boldsymbol{k})|^2$ 是动力学因子，与原子分子的初末态波函数和动量转移，给出原子接受动量转移 $\boldsymbol{K}$ 后跃迁到激发态j 的概率。

要测量微分散射截面，必须使能量损失谱仪的能量分析器能围绕碰撞点转动，测量不同散射角 θ 的计数。在实验上要得到微分散射截面的最基本的考虑是得到测量讯号 N_j(单位时间内散射电子计数，对于分立跃迁，即为对应的能谱峰下面积)与相应截面之间关系。由于电子束与原子束并不是在空间一点碰撞，而是存在一定的碰撞区域，探测器在不同散射角度和不同能量下看到的原子分子数和电子数不同。精确关系为[17]

$$N_j(E_0, E, \Omega) = \int_r \int_{E'} \int_{E'_0} \int_{\Omega(r)} n(\boldsymbol{r}) I_e(E'_0, \boldsymbol{r}) F(E'_0, E', \boldsymbol{r}) \times \left[\frac{\mathrm{d}^3 \sigma_j [E'_0, E', \Omega'(\boldsymbol{r})]}{\mathrm{d}E' \mathrm{d}\Omega'(\boldsymbol{r})} \right] \mathrm{d}\Omega'(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}E'_0 \mathrm{d}E' \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{6.2.5}$$

这里$n(\boldsymbol{r})$是原子分子在作用区的空间密度分布，$I_e(E'_0, \boldsymbol{r})$是电子束流的能量和空间分布，$F(E'_0, E', \boldsymbol{r})$是测量仪器的响应函数，反映仪器的探测效率，$\boldsymbol{r}$ 是单个散射事例的位置矢量。这个关系给出探测器所看到的各个散射点出来的散射讯号之和，它们已对靶密度、电子通量、探测立体角、仪器响应函数和截面取权重平均。这里未考虑本底贡献。

当然要从这个关系得到微分截面是很难的。为要得到它，需要作如下一些假设，它们在实验上通常也能做到。

(1) 仪器响应函数 F 与 $\boldsymbol{r}$ 无关，仅是散射电子能量 E_a 的函数，也称为能量响应函数

$$F(E'_0, E', \boldsymbol{r}) = F(E_a)$$

(2) 截面在整个能量分辨 ΔE 范围和角度分辨 $\Delta\Omega$ 范围内变化不大，散射过程的能量损失宽度远小于能量响应范围，因而可对上面方程中 E' 积分并把截面提出积分号。

(3)入射电子束的能量 E_0 稳定单一，对 E_0' 积分可完成。

(4) 入射电子束流稳定，分为电流表读出的平均电流部分 I_0 和束流形状因子 $f_e(\boldsymbol{r})$，

$$I_e(E_0', \boldsymbol{r}) = I_0 f_e(\boldsymbol{r})$$

其中

$$\int f_e(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1$$

(5) 原子分子束流稳定，分为平均密度部分 n_0（与气体流量或气压成正比）和束流形状因子 $f_n(\boldsymbol{r})$，

$$n(\boldsymbol{r}) = n_0 f_n(\boldsymbol{r})$$

其中

$$\int f_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1$$

(6) 用 θ 代替 Ω，这在上面已经讨论。

在这些假设下，散射强度能写为

$$N_j(E_0, \theta) = \frac{\mathrm{d}\sigma_j(E_0, \theta)}{\mathrm{d}\theta} I_0 n_0 F(E_a) G(\boldsymbol{r}) \tag{6.2.6}$$

在这儿几何因子 $G(\boldsymbol{r})$ 定义为

$$G(\boldsymbol{r}) = \int f_e(\boldsymbol{r}) f_n(\boldsymbol{r}) \Delta\Omega(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{6.2.7}$$

微分散射截面测量中最困难的事是确定装置能量响应函数 $F(E_a)$ 和几何因子 $G(\boldsymbol{r})$。直接测量需要精确地确定靶束密度分布、电子束通量分布、散射几何条件和装置的响应函数，它们的测量是特别困难和花时间的，尤其对低、中能电子散射。况且在一组截面测量期间往往实验条件还要改变。

一个变通方法是利用一个实验上或理论上已很好确定的微分截面值作为二次标准以便消去 $F(E_a)$ 和 $G(\boldsymbol{r})$ 因子。尽量选取标准样品 S 的 E_a^S 和待测样品 X 的 E_a^X 相近，因而两者的 $F(E_a)$ 近似相等；它们在同样 E_0 和 θ 条件下测量，因而两者的 $G(\boldsymbol{r})$ 近似相等；时间上紧接着，近似认为同时，因而有关系

$$\frac{N_j^X(E_0, \theta)}{N^S(E_0, \theta)} = \frac{\mathrm{d}\sigma_j^X(E_0, \theta)/\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\sigma^S(E_0, \theta)/\mathrm{d}\theta}\left[\frac{I_0^X n_0^X F(E_a^X) G^X(\boldsymbol{r})}{I_0^S n_0^S F(E_a^S) G^S(\boldsymbol{r})}\right]$$

$$\approx \frac{\mathrm{d}\sigma_j^X(E_0,\theta)/\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\sigma^S(E_0,\theta)/\mathrm{d}\theta}\cdot\frac{I_0^X n_0^X}{I_0^S n_0^S}$$

公式右边只是在所谓相对流量技术的实验条件下才近似成立，这就是调节两种气体的压强使从毛细管进入作用区的平均自由程相同，这时的平均密度 n_0 与气体流量或气压成正比，通过测量相对流量或压强就可确定 n_0^X/n_0^S。

因此，用上式由已知的微分截面值，通过测量计数率之比就可得到待测的微分截面。对于弹性散射情况，$E_a^X = E_a^S = E_0$，上述条件满足。最常用作标准样品的是 He，它的微分截面在很宽的 E_0 和 θ 范围内已被确定，特别对低能入射，大部分样品的弹性微分截面测量精度达到 ±(5 ~ 20)%。对非弹性散射，除近似地直接用上述公式外，也可以分两步进行。首先用上述办法获得待测样品在希望的 E_0 下的绝对弹性微分截面，然后通过同时测量这种样品的非弹性与弹性微分截面由相对散射强度比而确定非弹性散射微分截面

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_j(E_0,\theta)/\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\sigma_0(E_0,\theta)/\mathrm{d}\theta} = \frac{N_j(E_0,\theta)}{N_0(E_0,\theta)}\frac{F(E=0)}{F(E)} \tag{6.2.8}$$

在这儿电子束通量分布和靶束密度分布可认为是相同的而消掉，下标 0 表示弹性散射。一个主要问题是扫描的能量损失值 E 范围较大，在这样大的范围内装置的能量响应函数 $F(E)$ 是不能保证不变。对快电子碰撞，E_0 远大于 E，当能量分辨率要求不高时，调节电子光学系统容易做到 $F(E)$ 不随 E 变，但这对高能量分辨要求或低能电子就困难了。一个办法是刻度相对能量响应函数 $F(E)/F(E=0)$，常用 He 的近阈电离连续电子来刻度。它在 0 ~ 5eV 内有均匀的方向和能量分布。对快电子还可用光学振子强度值来刻度，这将在下一节介绍。

上面相对测量仍然需要知道各个角度的标准样品的微分截面，下面介绍一种方法只要知道一个角度的微分截面就行。由于探测器在不同角度下所看到的碰撞体积不同，碰撞体积由电子束、原子束和探测器张角的重叠部分决定，因此，一般情况下代表有效碰撞体积的几何因子与散射角 θ 有关。当电子束足够细、探测器的接受角足够小以及 θ 角不是太小的情况下，无论是交叉束碰撞，还是碰撞室情况，都相当于线碰撞，如图 6.2.1 所示，探测器膜孔限制的宽度为 a_1，在探测器距离 $R_2 \gg a_1$ 的情况下，测量的散射角 $\theta = \angle QAB$，由于有 $R_1/R_2 = a_1/a_2$，而 $\sin\theta = (a_2/2)/(l/2)$，于是探测器所看到的发生碰撞的电子束线长为

$$l = \frac{a_2}{\sin\theta} = \frac{a_1 R_2}{R_1\sin\theta} \propto \frac{1}{\sin\theta}$$

探测器所看到的有效碰撞体积正比于 l，与 θ 角有 $1/\sin\theta$ 关系，相对几何因子有如下关系

$$G(\theta) = 1/\sin\theta \tag{6.2.9}$$

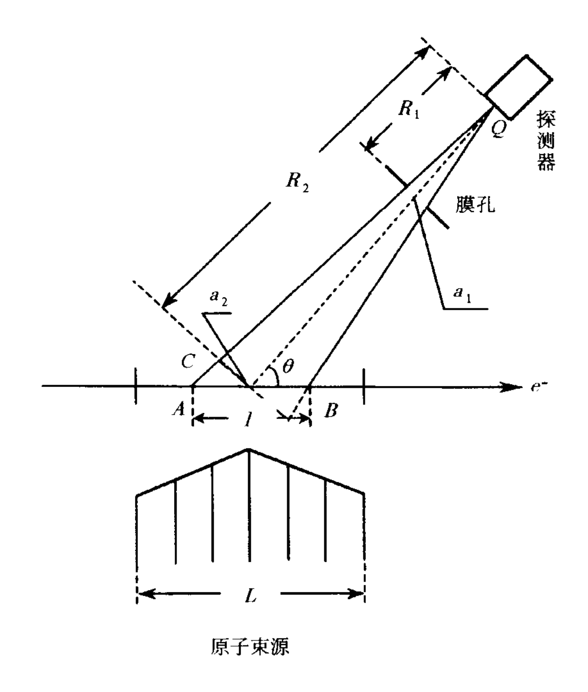


图 6.2.1 电子碰撞几何因子分析

当θ较小时(如交叉束 $\theta<30°$,碰撞室 $\theta<7°$),探测器所看到的碰撞长度超过能发生碰撞的线源长度 L, $G(\theta)$偏离这一关系而变小,必须对$G(\theta)$进行校正。因此,在一般情况下,要对所用的测量设备进行几何因子刻度。这通常是用一个已知微分截面值的标准样品(如 He 的非弹性 $1^1S \to 2^1P$ 跃迁)来刻度,测量到的计数率角分布除以相应角度的微分截面值即为相对几何因子。如果装置的几何因子被刻度之后,只要将被测样品的那个散射过程的角分布除以相应角度的几何因子,就得到那个过程的相对微分截面,这样只需要单点角度标定(即已知某一角度的绝对微分截面值)就可得到各个角度的绝对微分截面。

除以上能量响应和几何因子修正外,还要减去本底谱,有时还要考虑其他一些修正,例如在密度较大和大散射角时的二次散射修正,电子束流不稳定修正以及谱仪的有限角分辨修正等。

在测量期间入射电子束流小的变化会造成测量系统误差,为要修正这种误差,只要在每次测量一个角度的弹性和非弹性散射能量损失谱的前后,轮流测某一固定角度(一般选小角,计数率高,可节省测量时间)的弹性或某个显著的非弹性散射能量损失谱,将前者面积与后者前后两次平均面积相除即可认为是同一束流下的测量结果。

上面讨论 θ 角的电子计数率与微分散射截面之间关系时，无形中假设了记录到的只是一次作用后散射到 θ 角的事例数。实际上当气体密度较大时，特别是在碰撞室情况，其作用区较长，还存在二次散射效应使计数率增加。我们知道在 θ 角的弹性散射的二次散射是由于接连两次弹性散射而到 θ 角形成的，非弹性散射的二次散射主要有两种过程：一个电子先被弹性散射到 α 角，接着又被非弹性散射 $\theta-\alpha$ 角，或一个电子先被非弹性散射到 β 角，接着又被弹性散射 $\theta-\beta$ 角。更高次的多次散射可忽略。在快电子碰撞情况下，一种修正二次散射效应的方法是测量要研究的非弹性散射与弹性散射的比值的气压依赖关系[18]。由于单次散射强度与气压 P 一次方成正比，二次散射强度与气压平方成正比，因此，有下列公式

$$I_{inel}(\theta)=AP+BP^2,\qquad I_{el}(\theta)=CP+DP^2 \tag{6.2.10}$$

其中 I_{inel} 和 I_{el} 分别是实验所测 θ 角的非弹性与弹性散射强度，A,B,C,D 为比例系数，不同角度的数值不同，A,C 分别正比于 θ 角的非弹性与弹性散射截面 $\sigma_{inel}(\theta)$ 和 $\sigma_{el}(\theta)$，B、D 分别正比于上述两接连散射截面的乘积。为了能作修正，实验上要求二次效应的影响远小于一次的，即 $BP\ll A$，$DP\ll C$，于是有

$$\begin{aligned}\left[\frac{I_{inel}(\theta)}{I_{el}(\theta)}\right]_P &= \frac{A+BP}{C+DP}\approx\frac{1}{C}(A+BP)\left(1-\frac{D}{C}P\right)\\ &\approx\left(\frac{I_{inel}(\theta)}{I_{el}(\theta)}\right)_{P=0}+E(\theta)P\end{aligned} \tag{6.2.11}$$

其中 $[I_{inel}(\theta)/I_{el}(\theta)]_{P=0}=A/C$，系数 $E=B/C-AD/C^2$，可正可负。当弹性散射的二次效应较大(即 D 大)时，E 为负。通常大角弹性散射截面下降得远比非弹性散射的慢得多，且绝对值远大于非弹性散射的截面。只要在 θ 角几个不同气压 P 值下同时测量非弹性与弹性散射强度，由上式作 $I_{inel}(\theta)/I_{el}(\theta)$ 与 P 拟合直线，外推到 $P=0$ 处即得 $(I_{inel}/I_{el})_{P=0}$，此比值也就是没有二次散射效应的非弹性与弹性散射强度比。此比值乘以弹性散射强度即得没有二次散射效应的非弹性散射强度。因此，二次散射修正也叫气压修正。当弹性散射中二次散射影响较大时，不能直接用此方法。

角分辨修正是因为测量到的 θ 角的微分截面是对分析器在 θ 角处所张立体角的平均，若 $A(\theta)$ 为分析器角分辨函数，则测量的表观微分截面是真正的微分截面与仪器角分辨函数的卷积

$$\left\langle\frac{d\sigma}{d\theta}\right\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}A(\theta)\,\frac{d\sigma}{d\theta}d\theta \tag{6.2.12}$$

一般情况下这种修正较小，且近于常数，可不再考虑，只在小角度和0°角测量时才

需考虑[19]。图 1.3.1 给出的 He 原子的 $1^1S_0 \to 2^1P_1$ 和 2^1S_0 激发的绝对微分散射截面就是经过以上各种修正的结果。

二、积分截面和全截面

微分散射截面对所有散射角度积分就得到激发到某个能级的积分散射截面

$$\sigma_j(E_0) = 2\pi\int_0^{\pi} \frac{\mathrm{d}\sigma_j(E_0,\theta)}{\mathrm{d}\theta}\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{6.2.13}$$

在弹性散射情况下,动量转移截面可定义为

$$\sigma_0^M(E_0) = 2\pi\int_0^{\pi} \frac{\mathrm{d}\sigma_0(E_0,\theta)}{\mathrm{d}\theta}(1-\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{6.2.14}$$

积分截面也可以用直接测量次级粒子而得到,如退激发光子、电离或解离的电子或离子,不过需要考虑一些作用的分支比等因素而将光子发射截面或离子(电子)产生截面转变为激发截面或电离(解离)截面。

将弹性和各种非弹性散射以及电离和解离的积分截面相加即为全截面,或总截面(total cross-section)

$$\sigma_T(E_0) = \sigma_0(E_0) + \sum\sigma_j(E_0) + \sigma_I(E_0) + \sigma_d(E_0) \tag{6.2.15}$$

在低碰撞能量下弹性散射起主要作用,在中和高碰撞能量下各种激发以及电离和解离作用将超过弹性散射,如图 6.2.2 所示的 He 原子的各种电子碰撞积分截面[20],图中 Q_T为全截面,Q_0为弹性散射截面,$Q_{n=2}$是从基态跃迁到 2^1P 及 2^3S+2^1S 的非弹性散射截面之和,Q_I是电离截面。由此可见,各种碰撞过程的积分截面随入射粒子能量增加的变化关系是不一样的。弹性散射没有阈值,随能量增加而减少。其他碰撞过程有阈能,并且还有一个极大值能量。

全截面测量早在 1921 年就被 Ramsauer 和 Townsend 分别开始进行,后来他们发现了某些气体原子在较低能量下(约 10eV)全截面随能量减少不再增加,而是下降,然后又上升,称为 Ramsauer-Towmsend 效应。随着理论上和应用上对原子分子数据日益增长的需要和对数据精度不断改进的要求,以及由于对各种理论检验的需要和实验技术的不断改进,直到今天仍不断有这方面的工作。过去实验集中在低能范围进行。1980 年以后,虽然低能方面还有不少实验组进行正电子和电子与原子分子散射的比较研究,但能量已向两个方向扩展,一是更低能量下(<1eV)的全截面行为,另一方面开展了能量在 500eV 以上中能电子碰撞全截面测量工作,数据精度目前一般已达到 3%。

测量快电子的全截面一般均用透射技术[21]。使电子枪、作用室与能量分析器排成一直线,静电分析器的入口直接对着入射电子束,未作用的电子进入分析

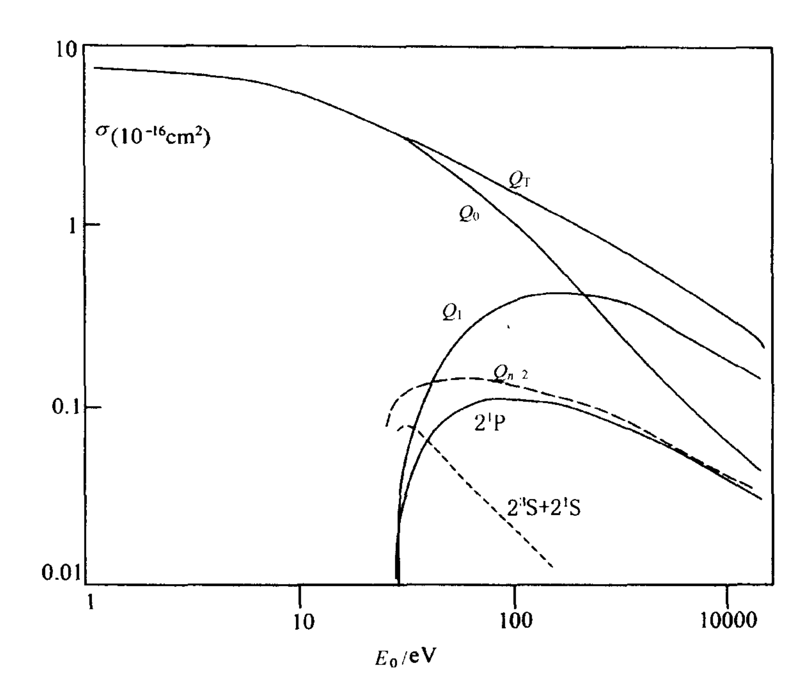


图 6.2.2　氦原子的各种电子碰撞积分截面

器，其他的电子由于碰撞而被偏离掉。少数也用 Ramsauer 型磁聚焦分析器技术。

透射技术测量全截面的基本原理是基于式(5.1.22)给出的指数吸收定律，即朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律

$$I_c = I_0 e^{-\alpha L} = I_0 e^{-\sigma_t NL} \tag{6.2.16}$$

其中，I_0，I_c是电子束流在碰撞前、后的大小，L 为碰撞区长度，α 和 N 为气体的线吸收系数和单位体积内原子或分子数，σ_t为全截面，$\alpha = \sigma_t N$。由此得

$$\sigma_t = (NL)^{-1} \ln \frac{I_0}{I_c} \tag{6.2.17}$$

这一公式是在束流无限窄和探测器接受立体角无限小的理想情况下才成立。实际上在有限立体角情况下，会有一部分在 0°角附近的弹性散射和非弹性散射电子进入探测器被记录而影响测量精度。为提高精度，要使束流尽可能细(直径小于1mm)，接受立体角 $\Delta\Omega$ 尽量小。我们来估计这一影响，由于测量到的碰撞后的电子束流 I_c 中包括了上述散射到 0°角附近被探测器有限立体角 $\Delta\Omega$ 接受到的电子束，必须去除，因而有

$$\ln\frac{I_0}{I_c}=NL\sigma_t-N\int_0^L\mathrm{d}x\int_0^{\Delta\Omega(x)}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\Omega$$

当 $\Delta\Omega$ 很小情况下，$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 可认为是常数而提出积分号。在 0°角附近，弹性散射部分的电子的能量与入射束电子的能量相同，无法去除。为了去除非弹性散射部分的贡献，使用能量分析器的甄别阈使探测器只记录能量与入射电子能量相同的电子，即只记录入射束和弹性散射电子。因此，上述公式第二项变为 $NL\Delta\Omega\cdot(\mathrm{d}\sigma(\theta=0°)/\mathrm{d}\Omega)_{\mathrm{el}}$。测量 σ_t 的相对误差为

$$\frac{\Delta\sigma_t}{\sigma_t}=\frac{\Delta\Omega\cdot(\mathrm{d}\sigma(\theta=0°)/\mathrm{d}\Omega)_{\mathrm{el}}}{\sigma_t}$$

通常对快电子碰撞，$(\mathrm{d}\sigma(\theta=0°)/\mathrm{d}\Omega)_{\mathrm{el}}\approx(1-100)a_0^2\mathrm{sr}^{-1}$，$\sigma_t\approx10a_0^2$。为使 σ_t 测量误差小于 1%，需选择装置探测器对作用室中心所张立体角 $\Delta\Omega<10^{-3}\mathrm{sr}$。

在实验情况下，为了减少测量误差，总是交替地测量充气时的 $(I_0/I_c)_g$ 和抽真空时的 $(I_0/I_c)_V$。后者理想情况下应为 1，实际上可能偏离 1。然后用 $(I_0/I_c)_V$ 去归一式(6.2.17)中 I_0/I_c

$$\sigma_t=\frac{1}{NL}\ln\frac{(I_0/I_c)_g}{(I_0/I_c)_V}\qquad(6.2.18)$$

并且对一个能量点至少要测量 6 个不同气压(即不同 N)的 $(I_0/I_c)_g/(I_0/I_c)_V$，通过拟合它的对数值与 P 的直线关系，由斜率而得到全截面值。图 6.2.3 是中国科学技术大学的一台全截面装置测量的 C_2H_2 的电子碰撞全截面结果[21]。

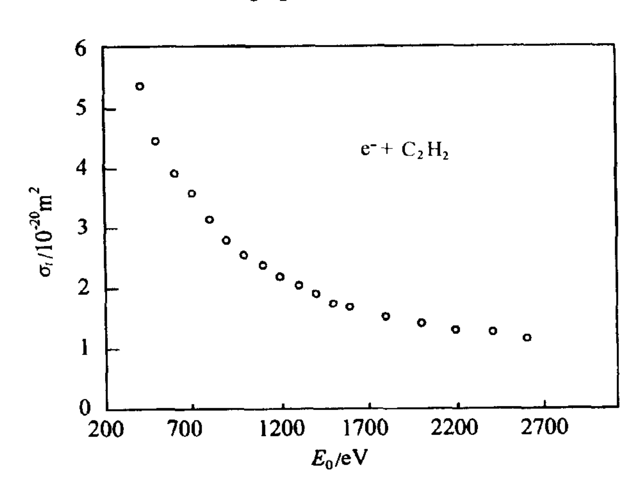


图 6.2.3　C_2H_2 的电子碰撞全截面

三、电离和解离截面

在一般情况下，使用两个电子能量分析器测量散射电子和敲出电离电子的符合计数率随两个出射电子 θ 角和 φ 角的变化关系，就得到三重微分电离截面(一般情况下应考虑终态的散射电子、电离电子和剩余离子，在不考虑自旋取向时应有9个变量，利用能量和动量守恒给出4个约束条件，应有5个独立自由度，通常取为两个电子的立体角和一个电子的能量，即是五重微分截面，但实际上常常固定 θ 或 φ 角，只改变一个角，即为三重微分截面)，由于入射一个电子，出射有两个电子，通常用(e,2e)来表示这类反应。它的取原子单位的普遍表达式为

$$\frac{\mathrm{d}^3\sigma}{\mathrm{d}\Omega_a\mathrm{d}\Omega_b\mathrm{d}E_a} = (2\pi)^4\frac{p_a p_b}{p_0}\sum_{m_i m_f}|T_{fi}(\epsilon_f, \boldsymbol{p}_a, \boldsymbol{p}_b, \boldsymbol{p}_0)|^2 \tag{6.2.19}$$

其中，$\boldsymbol{p}_0$，$\boldsymbol{p}_a$，和 $\boldsymbol{p}_b$ 是入射电子、散射电子和敲出电子的动量，$\sum$ 表示对末态简并求和，对初态简并求平均；T_{fi} 是靶从原子基态 i 至离子终态 f 的(e,2e)反应振幅，或称电离振幅。

理论上对微分电离截面公式(6.2.19)的计算归结为对电离振幅 T_{fi} 的计算，但精确的计算目前还不可能，必须根据运动学条件和靶粒子体系作近似计算[22]。其中用得较多的是平面波近似、库仑波近似、扭曲波近似、冲量近似等。

对接近电离阈的低能电子入射，Wannier-Peterkop-Rou 用经典和量子力学方法推导出单电离截面的阈定律(threshold law)，近阈总电离截面

$$\sigma \sim E^m,$$

$$m = \frac{1}{4}\{[(100Z-9)/(4Z-1)]^{1/2}-1\} = 1.127(\text{对 } Z=1)$$

$$\sim 1(\text{对 } Z\to\infty),$$

E 为入射能量 E_0 超过电离阈 ϵ 的多余能量即 $E_0-\epsilon$，或两出射电子能量之和 E_a+E_b，这已被实验证实[13]。

在入射电子能量比阈能高很多情况下，用扭曲波 $\chi^{(\pm)}(\boldsymbol{p})$ 近似描述入射、散射和敲出电子的运动，这时电离振幅可以表示为

$$T_{fi}(\epsilon_f, \boldsymbol{p}_0, \boldsymbol{p}_a, \boldsymbol{p}_b) = \langle\chi^{(-)}(\boldsymbol{p}_a)\chi^{(-)}(\boldsymbol{p}_b)f|\tau|i\,\chi^{(+)}(\boldsymbol{p}_0)\rangle \tag{6.2.20}$$

$|i\rangle$ 和 $|f\rangle$ 分别表示原子初态和离子终态波函数，$\chi^{(\pm)}(\boldsymbol{p})$ 是各个电子的波函数，它们不再是平面波，分别受初态原子或终态离子作用而被扭曲，($\pm$)表示入射/出射球面波边界条件，τ 为碰撞电离的作用算符。

因此，通过微分电离截面测量可以研究碰撞动力学和提供任何涉及电离截面的理论的检验。二十多年来，这方面的工作不断深入和细致，一直常盛不衰。

除此之外，类似上节讨论，在小动量转移下，即高电子入射能量和散射角 θ_a 趋于 0°情况下，电子碰撞实验等效于光吸收过程。在跃迁到连续态时，非弹性散射即为电离过程。实验上符合测量前向散射快电子与适当角度的慢电子即可模拟可调能量的光电子谱仪(PES)实验而得到光电离截面。扬振宁[24]以及 Cooper 和 Zare[25]证明，在线偏振光入射情况下，向 θ 角方向发射的光电子微分截面为

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega}=\frac{\sigma_j}{4\pi}[1+\beta P_2(\cos\theta)]=\frac{\sigma_j}{4\pi}\left[1+\frac{3}{4}\beta\left(2\cos^2\theta-\frac{2}{3}\right)\right] \tag{6.2.21}$$

其中 σ_j 为积分截面，β 为非对称参量，与光子能量和电离通道有关，在 -1 到 2 之间。

在光电子发射方向与入射方向之间存在这样一个角 $\theta_m=54.7°$，使 $\cos^2\theta_m=1/3$，称为魔角。在线偏振光的 $\theta=\theta_m$ 或一般垂直极化的偏振光的 $\theta_z=\theta_m$ 情况下，只要使电子探测器放在与光子入射方向成 54.7°方向探测，均可使测得的 $d\sigma_j/d\Omega=\sigma_j/4\pi$，与 β 无关，也就是与入射光子能量、电离通道情况以及极化偏振情况无关，从而很容易得到光电离积分截面和全截面。

在(e,2e)实验中，快电子入射产生的虚光子场是极化的，因此，如在 0°角方向放置一个电子探测器，在 $\theta=54.7°$角方向放置另一个探测器(即放在魔角)，它们的符合测量就相当于光电离实验，可以给出相对光电离积分截面，经刻度可得绝对光电离截面，也可得到各种光电离过程的相对部分偶极振子强度。

(e,2e)装置只能研究原子分子的电离过程。对于分子来说，情况复杂得多，光子或电子与分子 AB 作用，除了电子的弹性散射(对应光子的瑞利散射)以及使分子激发与电离之外，还可能产生超激发态(相当于原子中的超过第一电离阈的自电离态)，作用后产生的激发态或超激发态分子以及电离离子也会发生退激发、中性解离和带电解离。这些是一些主要过程，其中电离情况只有 $n+\geqslant 2$ 时，才会发生库仑爆炸，它和超激发态的带电解离过程均由于要克服较强的库仑引力而发生截面较小。下面用入射电子来表示，至于入射是光子时，只要在弹性散射中将 e 换成 $h\nu$，在其他的非弹性过程中将 e′去掉就行。

$e+AB\rightarrow e+AB$	(弹性散射)
$\rightarrow e'+AB^*$	(激发)
$\quad\llcorner\rightarrow AB+h\nu$	(退激发)
$\quad\llcorner\rightarrow A^*+B\rightarrow A+B+h\nu$	(中性解离)
$\rightarrow e'+[AB^{n+}]^*+ne$	(电离)
$\quad\llcorner\rightarrow AB^{n+}$ 或 $AB^{n+}+h\nu$	(退激发)
$\quad\llcorner\rightarrow A^{n+}+B$	(解离)

$\quad\quad\llcorner\!\!\rightarrow A^{p+} + B^{q+}$ （库仑爆炸）

$\rightarrow e' + AB^{**}$ （超激发）

$\quad\quad\llcorner\!\!\rightarrow AB^{+} + e$ （自电离）

$\quad\quad\llcorner\!\!\rightarrow A^{*} + B \rightarrow A + B + h\nu$ （中性解离）

$\quad\quad\llcorner\!\!\rightarrow A^{+} + B^{-}$ （带电解离）

$\quad\quad\llcorner\!\!\rightarrow AB + h\nu$ （退激发）

因此,涉及分子解离的电子碰撞过程就不能用(e,2e)装置研究,分子和团簇的解离过程需要使用离子测量装置，这就是模拟光子入射时的可调能量的光电离质谱仪(PIMS)的散射电子与离子质谱的符合谱仪,即(e,eA^{+})装置[12]。

在这种装置中，除使用一个静电型能量分析器测量散射电子能量外，还有一个飞行质谱仪能在接近 4π 接受立体角下,同时测量电离离子或解离碎片的质量谱和电荷态。这种谱仪不能得到电离能,因为电离电子的动能不知道。但这种谱仪对于确定电离和解离通道及各通道的分支比、微分截面和部分振子强度，以及它们随电子能量损失值(即光子能量)的变化关系等是很有用的。中国科学技术大学的那台快电子能量损失符合谱仪就是将快电子能量损失谱仪和(e,eA^{+})谱仪结合起来,获得两者的优点。

由上面分析知道,使用光吸收方法(激光或同步辐射光吸收谱或快电子零度散射的能量损失谱)得到的光吸收总截面 σ_a^T包括了所有上述激发、电离和超激发过程,在超过电离阈能区,光吸收总截面包括由于直接电离和自电离或超激发过程产生的电离、带电解离和中性解离。直接电离过程在光吸收能谱中表现为连续本底,在电离阈附近变化较快,远离电离阈则变化缓慢,自电离或超激发过程在光吸收谱中表现为连续电离本底上叠加的一系列峰。另一方面,使用光电离质谱方法(用激光或同步辐射的光电离质谱或快散射电子与离子质谱符合)得到的光电离总截面 σ_i^T包括了由于电离和自电离或超激发过程产生的电离和带电解离,而不包括中性解离截面 σ_n,即有

$$\sigma_a^T = \sigma_i^T + \sigma_n \tag{6.2.22}$$

如果用快电子能量损失符合谱仪同时测量总的光吸收事例数 N_a和总的光电离事例数 N_i,则可以得到总的光电离效率

$$\Gamma = \frac{N_i}{N_a} = \frac{\sigma_i^T}{\sigma_a^T} \tag{6.2.23}$$

它随能量损失值(或光子能量)的变化即为光电离效率曲线。因此,通过测量光吸收截面和光电离截面可以得到中性解离截面

$$\sigma_n = \sigma_a^T - \sigma_i^T = (1 - \Gamma)\sigma_a^T \tag{6.2.24}$$

已经对许多种原子和分子的价壳层电离和解离过程进行了研究。20 世纪 80 年代后对原子内壳层微分电离截面进行了少量研究。90 年代初开始用上述(e, eA^+)电子碰撞方法研究跟随分子内壳层激发的电离和解离过程,这些方面还有许多工作可做。

§6.3 振子强度

一、广义振子强度

在光谱学中常常使用振子强度或光学振子强度这一物理量来表征原子在两个态之间的电偶极吸收或发射。它来源于经典电偶极子辐射理论,用振子强度描述具有一定简谐振动频率 ν_{ij} 的电偶极振子的个数。而量子力学给出原子从初态 i 电偶极跃迁到末态 j(跃迁能量为 E_j)的光学振子强度 f_j 的定义为[26]

$$f_j = \frac{2m}{\hbar^2 l^2} E_j \mid D_j \mid^2 \underset{\text{a.u.}}{=\!=} 2E_j \mid D_j \mid^2 \underset{\text{a.u.}}{=\!=} 2E_j \mid \langle \psi_j z \psi_i \rangle \mid^2 \tag{6.3.1}$$

D_j 是由 i 态到 j 态的一维 z 方向的电偶极跃迁矩阵元,若是三维 $\boldsymbol{r}$ 方向电偶极子,公式还要除以 3。如果初、末态有简并,还要对末态简并求和,对初态简并求平均。振子强度是一个无量纲的物理量,对光吸收情况,终态 j 是上能级,$E_j > 0$,f_j 为正;对光发射,$E_j < 0$,f_j 为负值。例如,Na 原子的 3S 和 3P 能级之间跃迁的光学振子强度有如下值:$3^2S \to 3^2P$ 是 0.972,$3^2S_{1/2} \to 3^2P_{1/2}$ 和 $3^2P_{3/2}$ 的分别是0.324和 0.648,3^2P、$3^2P_{3/2}$ 和 $3^2P_{1/2} \to 3^2S_{1/2}$ 的都是 -0.324。这是因为 $^2S_{1/2}$ 的简并度为 $2J+1=2$,$^2P_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 的简并度分别为 2 和 4。

由量子力学自发辐射跃迁概率公式可知,光学振子强度与自发辐射跃迁概率 λ_j(或自发辐射吸收系数 A_j)之间[72]和光吸收截面 σ_j 之间有很简单的关系[73]:

$$f_j = \frac{m\hbar^2 c^3}{2e^2(E_j - E_i)^2}\lambda_j \tag{6.3.2}$$

$$f_j = \frac{mc}{2\pi^2 \hbar e^2}\sigma_j \tag{6.3.3}$$

贝特(H. Bethe)类比光学振子强度描述原子吸收光子的跃迁概率而定义广义振子强度 f 来描述原子从初态 i 到激发态 j 的电子碰撞跃迁概率(原子单位 a.u.)[16],在玻恩近似下,它只与靶粒子本身的性质有关,即与式(6.2.2)给出的靶粒子的初态和末态波函数的重叠积分有关,而与入射粒子的能量无关:

$$f(E_j,K)\equiv\frac{E_j}{K^2}\mid\varepsilon_j(K)\mid^2=\frac{E_jK^2}{2}\frac{p_0}{p_a}\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega} \tag{6.3.4}$$

这里用了式(6.2.1),E_j是从i态到j态的激发能量,即为电子的能量损失,取里德伯能量单位 $R=me^4/2\hbar^2=13.6\mathrm{eV}$,若取哈特里单位($2R=27.2\mathrm{eV}$),公式中还要乘以2,$K$取$\hbar/a_0$,$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$ 取a_0^2单位,K^2由式(6.2.3)确定。$\varepsilon_j(K)$由式(6.2.2)确定,是原子从i态由于电子碰撞跃迁到j态的矩阵元,包括电偶极和其他种类的,不像光学跃迁中仅为电偶极跃迁矩阵元D_j。运动学因子$(E_jK^2/2)\cdot(p_0/p_a)$称为贝特-玻恩(Bethe-Born)因子

$$B(E_j,K)=\frac{E_jK^2}{2}\frac{p_0}{p_a} \tag{6.3.5}$$

后来 Inokuti 又推广到连续区,引入广义振子强度密度[26],定义为单位激发能内的广义振子强度

$$\frac{\mathrm{d}f(E,K)}{\mathrm{d}E}=\sum_j\frac{E_j}{K^2}\mid\varepsilon_j(K)\mid^2\delta(E_j-E) \tag{6.3.6}$$

式中E_j是跃迁能量,E是能量变量。当末态是束缚态时,只有当$E=E_j$时,$\delta(E_j-E)$才等于1,对于其他的E,δ均为0,式(6.3.6)回到式(6.3.4)。当末态是连续态时,求和变为积分。李家明发展了多通道量子亏损理论[27],能对具有相同角动量特征的包括束缚态和连续态的各个通道计算统一的随能量缓慢变化的量子数亏损μ_j和相应的绝对振子强度密度$\mathrm{d}f(E,K)/\mathrm{d}E$。对于束缚-束缚跃迁,李家明定义的广义振子强度密度由下面关系确定:

$$\frac{\mathrm{d}f(E,K)}{\mathrm{d}E}=N_n^2f(E,K) \tag{6.3.7}$$

n是主量子数,N_n^2是态密度,即$\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}E}$,乘这一因子是因为 Inokuti 定义的束缚-连续跃迁的末态波函数是能量归一,而 Bethe 定义的束缚-束缚跃迁的末态波函数是态归一,因此,束缚态的归一在能量归一与态归一之间差一个因子N_n,其平方即为态密度。单通道情况下对里德伯原子的能级能量公式(1.2.2)在原子单位下取微分即有

$$N_n^2=\frac{(n-\Delta_j)^3}{\sqrt{2}}+\frac{\mathrm{d}\Delta_j}{\mathrm{d}E}E_j \tag{6.3.8}$$

在实际情况下,入射电子能量常常不很高,玻恩近似不成立,广义振子强度与E_0有关。用上述关系得到的是表观广义振子强度$f(E_0,E_j,K)$(对于束缚跃迁)和

表观广义振子强度密度 $\mathrm{d}f(E_0, E, K)/\mathrm{d}E$(对于束缚和连续跃迁),它们与 E_0有关。当入射电子能量 E_0很高时，玻恩近似才成立，表观广义振子强度和表观广义振子强度密度趋于广义振子强度和广义振子强度密度,由此得到电子碰撞非弹性散射微分截面与广义振子强度和广义振子强度密度之间用原子单位描述的如下 Bethe-Born 关系。

$$\lim_{E_0\to\infty} f(E_0, E_j, K) = f(E_j, K) = \frac{E_j}{2}\frac{p_0}{p_a}K^2\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega} = B(E_j, K)\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega}$$

$$\lim_{E_0\to\infty}\frac{\mathrm{d}f(E_0, E, K)}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}f(E, K)}{\mathrm{d}E} = \frac{E}{2}\frac{p_0}{p_a}K^2\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega} = B(E, K)\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega} \quad (6.3.9)$$

由于在小角度微分截面常常较大且变化很大,而广义振子强度变化较平缓,因而在用外推到零度角方法求积分截面时,式(6.2.13)常变换成广义振子强度描述积分散射截面

$$\sigma_j = 2\pi\int\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega}\sin\theta\mathrm{d}\theta = \frac{\pi}{E_0E_j}\int_{K^2_{\min}}^{K^2_{\max}} f(E_j, K)\frac{\mathrm{d}K^2}{K^2} \quad (6.3.10)$$

一个电子的各振动态 v 的广义振子强度与微分截面之间有类似关系

$$f_v(E_j, K) = \frac{E_{j,v}}{2}\frac{p_0}{p_a}K^2\left(\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega}\right)_v \quad (6.3.11)$$

这里 $E_{j,v}$是 v 振动态的激发能量。根据弗兰克-康登原理有

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega}\right)_v = q_v\left(\frac{\mathrm{d}\sigma_j}{\mathrm{d}\Omega}\right) \quad (6.3.12)$$

q_v代表振动态的弗兰克-康登因子。电子态激发能量 E_j与 $E_{j,v}$之间有如下关系

$$E_j = \sum_v E_{j,v}q_v \quad (6.3.13)$$

由以上讨论可知,微分散射截面和广义振子强度密度是能量损失和动量转移的函数,它们的轮廓实际上是一个三维立体面。以 E 和 $\ln K^2$为 x、y 坐标画出的广义振子强度密度三维图形称为贝特面,它是一个适用于电子碰撞的特别有用的运动学表象。图 6.3.1 所示是氢原子的贝特面图[26],平面轴是 E 和 $\ln K^2$,纵轴是广义振子强度密度,均取原子单位,能量单位是 R。各个面分别相应于 $E/R = 3/4$, 8/9,1,5/4,3/2,2,3,4,5,6,7,8 和 9。前两个平面相当于到主量子数 $n = 2$ 和 3 的分立跃迁。贝特面直接与跃迁矩阵元也即原子分子的初、末态波函数与相互作用性质有关,因此,通过测量贝特面或它的一条广义振子强度曲线的形状和绝对大小以及它们随入射能量的关系,不仅可以确定非偶极跃迁,推断跃迁的性质和容易做它

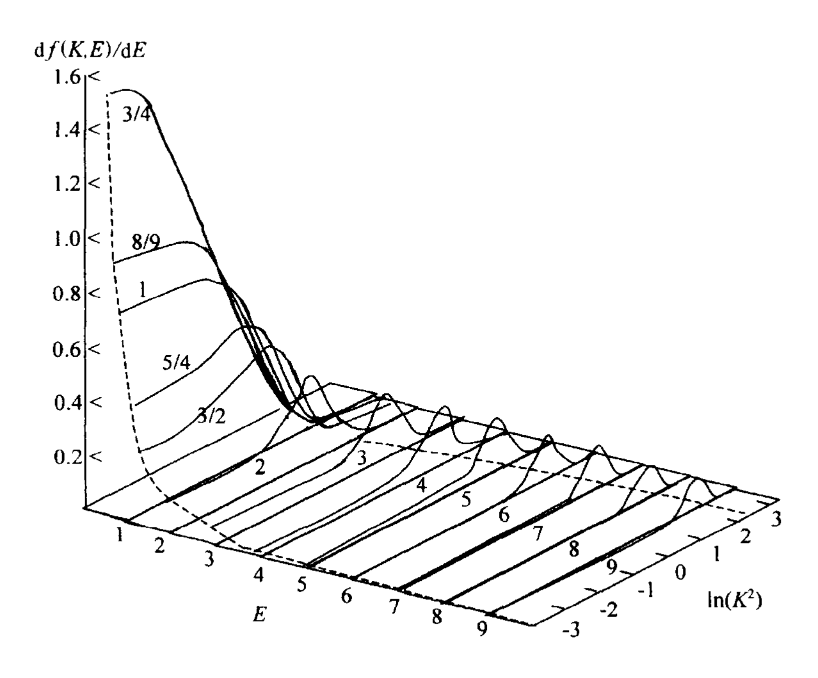


图 6.3.1　氢原子的贝特面

的谱标识,而且可以用来评估各种量子力学和量子化学理论计算。

由图 6.3.1 可见,当 K 很小时,原子分子跃迁类似于光吸收情形,广义振子强度变成下节所说光学振子强度,这是偶极模式。对电偶极跃迁,当 K 增加时,广义振子强度先变小,在大 K 时广义振子强度出现一个极大值,极大值区称为贝特脊,图上平面内虚线给出它的位置,它最接近于两自由电子碰撞而剩余离子是旁观者这种双体模式。由图可见,随 E 减小,贝特脊逐渐弥散。再如,自旋 - 交换跃迁是在碰撞能量接近激发阈时才被激发,对快电子碰撞不重要,四极和更高级电多极激发是在中碰撞能量和大 K 时才被最大增强。原子分子里德伯分立态的非偶极跃迁的广义振子强度轮廓的第二次极值(极小和极大)的 K 位置可以用作谱标识。再有,从广义振子强度测量可推导出壳层特征的康普顿轮廓,从而可以确定原子分子价壳层电子密度的电荷与动量分布。

二十多年来,已经测量和计算了许多种气态原子和分子以及一些固体原子蒸汽的部分电子态跃迁的微分截面,包括光学允许跃迁和禁戒跃迁。大部分是用低能电子能量损失谱仪。也有少量允许跃迁的广义振子强度测量和理论计算。最近几年在日本、巴西、美国、中国和加拿大有了少量中能电子碰撞的微分散射截面和广义振子强度的测量,包括惰性气体和钠原子蒸汽, 涉及价壳层和内壳层激发。被测量的原子分子中也仅测量了少许电子态跃迁的微分散射截面和广义振子强

度,内壳层以及价壳层振动分辨的微分散射截面和广义振子强度的研究也很少。随着谱仪能量分辨率的提高,还有大量的工作要做。图1.3.1是用中国科技大学快电子能量损失谱仪在1500eV电子入射下测量得到的He原子的$1s^{2\,1}S_0 \to 1s2p\ ^1P_1$和$1s2s\ ^1S_0$激发的绝对微分散射截面和广义振子强度。用这台装置第一次系统测量了CO分子振动分辨的微分散射截面和广义振子强度,发现从基态到$A^1\Pi$跃迁的弗兰克-康登因子不随角度变化,但到$B^1\Sigma^+$,$C^1\Sigma$和$E^1\Pi$跃迁的弗兰克-康登因子却随角度变化[28]。

二、光学振子强度

绝对光学振子强度代表了原子分子的电子跃迁概率,它对原子分子物理和量子力学理论都是很重要的。但是到现在为止,光谱学的研究重点是在确定跃迁能量而不是振子强度。这是因为无论对实验还是对理论来说,跃迁能量容易得到。已经有了很多原子分子的各种跃迁能量数据,但它们的绝对光学振子强度(或相应的反映跃迁概率的量如截面、寿命、线宽、消光系数等)的数据很少,尤其是分子的和内价壳层以及内壳层的更少。

从实验上看有三个主要原因限制了光学方法的应用。一是绝对测量本身带来的困难,例如,需要知道作用区的原子或分子绝对数目和光子强度,通常这是难于准确知道的。二是在真空和软X射线范围内光谱定量测量工作的固有困难。三是虽有许多光学方法可利用,但都存在种种困难和限制。例如,通过能级交叉技术和束箔技术测量寿命,测量从等离子体或束的发射线形,测量共振展宽发射线形,测量自吸收或总吸收,以及光学相位匹配等方法。它们在技术上复杂,而且要求所涉及的原子跃迁是很强的,因此,使它们的应用范围变得很窄。

其中一种普遍使用的光学方法是用朗伯 - 比尔定律的光吸收测量,用一束单色光通过气体靶,扫描入射单色光波长而得到吸收谱,通过测得的吸收系数而得到光学振子强度。这一方法原则上可以容易地测量很宽的能谱范围内原子和分子的绝对光学振子强度,但实际上这一方法存在一些很严重的问题[29]。

首先,它是由式(5.1.22)通过测量靶密度N、光通过靶路径长度L和入射与透射光通量I_0与I而得到吸收系数α,要得到绝对光学振子强度就必须测量到N、L、I和I_0值,这是非常困难的。另外,由于在光吸收方法中,由式(5.1.17)光吸收截面σ是正比于光子减少数ΔI,因而σ和α与I_0/I是对数关系,当单色仪的带宽ΔE不够好,比测量的谱线宽度Γ大或接近时,在特徵能量峰处测到的是两者的卷积,因而以峰高度表示的截面是一个带权重的平均截面,它比真实截面要小。这已被Hudson讨论,Chan等进一步证明:对于非线性关系,不仅峰值变小,对数卷积的面积(谱线的剖面)也变小,谱仪分辨率ΔE越大,跃迁的自然线宽Γ越小,跃迁截面

σ 越大,NL 越大,变小越厉害,$\Delta E=0$ 时不变小,在减小气体 NL 时,"线饱和"带宽效应变小。这种"线饱和"带宽效应对于强的窄线特别严重,这在测量分子的价壳层跃迁光谱时更容易看到,因为分子存在振动转动光谱,它们的自然线宽很窄,不同跃迁的自然线宽和截面也不同,因而线饱和效应的影响较严重,也不同。在真空紫外和软 X 射线能区,由于低的光通量而要用宽的单色器狭缝,从而使带宽 ΔE 增大,这种效应尤其严重。图 6.3.2 给出用光吸收方法和电子碰撞方法得到的 N_2 的 12.4 ~ 13.2 eV 激发能量范围内光学振子强度谱的比较[30],可以明显地看到光学吸收方法存在严重的带宽效应,尤其对 12.8 ~ 13.0eV 内的 $b^1\Pi_u$ 电子态的三个振动强峰和 $c^1\Pi_u$、$c'^1\sum_u^+$ 的 $v=0$ 振动峰更明显。

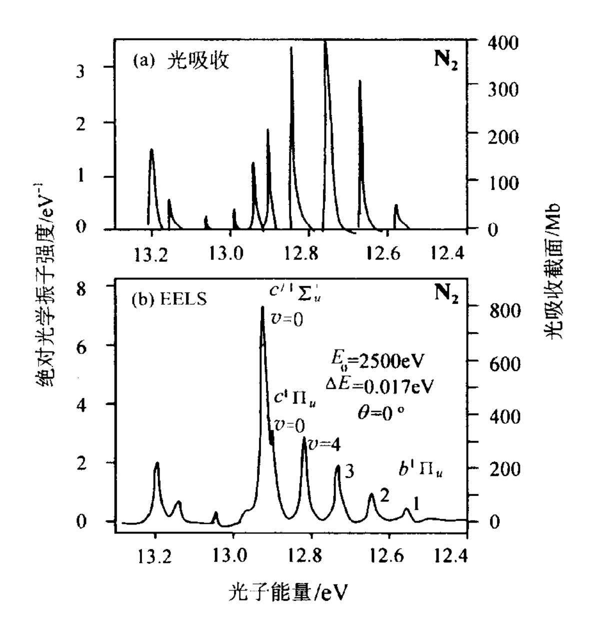


图 6.3.2 光吸收方法的"线饱和"带宽效应

上述带宽效应不仅造成了"线饱和",而且这种"线饱和"大小也与测量仪器、入射单色光的分辨率和气体靶有关,不同跃迁的带宽效应也不一样,因此,用基于朗伯-比尔定律的光吸收方法来精确获得原子分子的光学振子强度是很困难的,特别是对有较大截面的分立能谱窄峰更不可靠。

另一种常用的光学方法是通过测量寿命而计算出光学振子强度,但对分子来说,两者之间关系依赖于扰动和其他一些与分子能态有关的因素,因而由寿命算出的光学振子强度往往有很大差异而不准。

光学振子强度可以用另外一种不存在带宽效应的非光学方法得到,这就是在小

动量转移下的快电子碰撞电子能量损失谱技术。第一节已指出快电子与原子分子作用相当于一个有各种能量的强度是均匀的虚光子场作用到原子分子上，这个虚光子场的能谱是连续的平坦分布。因此，这种方法得到的光学振子强度谱本身就具有正确的相对强度分布。但在光学方法中必须对不同波长的入射光通量进行测量并校正，这种测量既要能在很宽的波长范围内进行，又要有高的精度是很困难的。此外，由于虚光子的能谱是连续的，这是一种非共振的激发方法。电子碰撞方法中测量的散射电子计数 I 直接正比于吸收截面 σ，而不是像光吸收方法中在共振区的 σ 与未吸收的光子数 I 的关系是对数的(正比于 $\ln I_0/I$)，仪器的能量分辨与跃迁的自然宽度卷积后仅使测得的峰形增宽，但峰面积不变。不存在光学方法中带宽效应带来的“线饱和”误差，谱仪分辨率带来谱线展宽只是使谱变模糊，但不影响峰面积和结果。

根据 Bethe 理论，在小电子动量转移下，广义振子强度和广义振子强度密度可按 K^2 展开为级数[26,16]

$$f(E_j, K) = f_0(E_j) + f_1(E_j)K^2 + \frac{f_2(E_j)}{2}K^4 + \cdots$$

$$\frac{\mathrm{d}f(E,K)}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}f_0(E)}{\mathrm{d}E} + \frac{\mathrm{d}f_1(E)}{\mathrm{d}E}K^2 + \left[\frac{\mathrm{d}f_2(E)}{2\mathrm{d}E}\right]K^4 + \cdots \tag{6.3.14}$$

式中右边第一项 $f_0(E)$ 和 $\mathrm{d}f_0(E)/\mathrm{d}E$ 即为光学振子强度和光学振子强度密度，与电偶极矩阵元有关。其他系数与电多极矩阵元有关，如 f_1 与电偶极、四极和八极矩阵元有关。因此，在接近零动量转移的光学近似(即高的电子入射能量和 0°散射角)条件下，广义振子强度和广义振子强度密度分别趋于光学振子强度和光学振子强度密度。

$$\lim_{K\to 0} f(E_j, K) = f_0(E_j)$$

$$\lim_{K\to 0}\frac{\mathrm{d}f(E,K)}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}f_0(E)}{\mathrm{d}E} \tag{6.3.15}$$

现在通过具体的数值计算来理解这一光学近似条件。先求动量转移 K 与入射电子动能 E_0 和激发能 E 的关系。设电子与原子体系的折合质量为 μ，由能量守恒定律 $p_0^2/2\mu = p_a^2/2\mu + E$ 和式(6.2.2)，取原子单位，能量取哈特里单位，在电子入射情况下，$m \ll M, \mu \sim m = 1$，可得

$$K^2 = 4E_0\left[1 - \frac{E}{2E_0} - \left(1 - \frac{E}{E_0}\right)^{1/2}\cos\theta\right] \tag{6.3.16}$$

当 $E \ll E_0$ 时，$(1 - E/E_0)^{1/2} = 1 - E/2E_0 - (1/8)(E/E_0)^2 - (3/48)(E/E_0)^3$，且 K^2 最小值与最大值分别在 $\theta = 0$ 和 π，因此

$$K_{min}^2 = \frac{E^2}{2E_0}\left(1 + \frac{E}{2E_0} + \cdots\right) \approx \frac{E^2}{2E_0}$$

$$K_{max}^2 = 8E_0\left(1 - \frac{E}{2E_0} - \cdots\right) \approx 8E_0 \tag{6.3.17}$$

由此可见，当 $\theta \to 0°$时，K^2有最小值，且当 $E \ll E_0$时，$K^2 \to 0$，这就是上面所说的光学近似条件。下面给出具体的计算以看看光学近似在怎样条件下才满足。对 $\theta = 0°$，有 $K^2 = K_{min}^2 = E^2/2E_0$。当 $E_0 = 1500\text{eV}$ 时，$E = 15$、30 和 150eV 对应的 K_{min}^2分别为 0.0028、0.011 和 0.28。$K^2 = 0.01$ 对应 $E = 29\text{eV}$。因此，1500eV 入射电子能量是可以测量价壳层激发的光学振子强度。但对内壳层激发，如 $E = 250\text{eV}$，当 $E_0 = 2.5$、10 和 100keV 时，K_{min}^2 分别为 0.46，0.115 和 0.0115。也即满足 $K^2 \ll 1$ 的条件是 $E_0 \gg 2.5\text{keV}$，实验上很困难。

Lassettre 等推广了上述广义振子强度光学近似即光学极限，他们在一定的理论模型和假设下，证明了不管第一玻恩近似是否成立，即电子碰撞能量可以不要很高，只要 $K \to 0$，这时表观广义振子强度（密度）均趋于光学振子强度（密度），不过现在已有理论和实验提出了争论，应用时最好还是能量高些[31,28]。

实验上利用能量损失谱技术得到绝对光学振子强度有二种方法[29]。第一种方法是外推广义振子强度到动量转移为零，它适用于可以改变散射角的装置，常用于测量分立激发跃迁。对于偶极允许跃迁，可以通过测量一系列小散射角的广义振子强度后外推到 $K^2 = 0$ 而得到，实验中为了在作绝对刻度时减少或消除仪器能量响应函数和几何因子带来的误差，要用上节介绍的一些方法。例如，在确定的电子碰撞能量（远大于激发能量）下同期测量小角范围内各个散射角的待测跃迁和已知微分截面的弹性散射或非弹性散射跃迁的能量损失谱，由峰下面积比可得到强度比的角依赖关系，再由已知的各角度微分截面值得到待测跃迁的微分截面。如果已经修正了几何因子，则无须测强度比的角依赖关系，而只须测各角度待测跃迁的能量损失谱和某个角度的两者强度比，就可由单点刻度法从那个角度的跃迁的已知微分截面值得到待测跃迁的微分截面。最后由式(6.3.6)得到各个散射角的广义振子强度。再用最小二乘法拟合外推到 $K^2 = 0$ 处得到绝对光学振子强度，如方框图6.3.3所示。显然这一方法要求所测量的跃迁在小动量转移范围内的广义振子强度随动量转移是单调变化。常用的拟合多项式是[32,33]

$$f(K) = \frac{1}{(1+x)^6}\left[f_0 + \sum_{n=1}^{m} f_n\left(\frac{x}{1+x}\right)^n\right] \tag{6.3.18}$$

这里拟合出来的 f_0就是光学振子强度，参数 $x = (K/\alpha)^2$，α 与第一电离能 I 和激发能 E_j有关，$\alpha = (2I)^{1/2} + [2|I - E_j|]^{1/2}$，$f_n$是拟合常数。

第二种方法是偶极(e,e)方法，它适用于能在 0°散射角测量能量损失谱并具有较

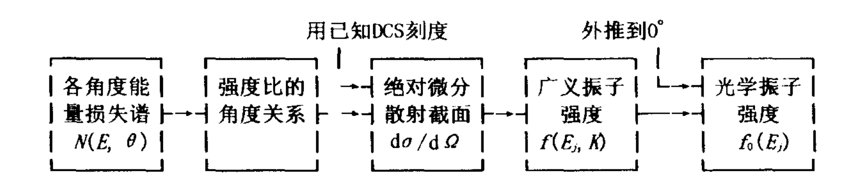


图6.3.3 由小角广义振子强度外推到0°角方法得到光学振子强度

高碰撞能量的装置。在0°角测量时，在角分辨较小、价壳层激发和入射电子能量较大(如1.5keV)的情况下，$K^2<10^{-2}$a.u.，$K^2\to 0$的光学近似条件满足，由(6.3.6)式计算的光学振子强度的误差小于1%。这种方法也是一种能同时得到束缚区和连续区的光学振子强度密度的方法，将测得的能量损失谱转变为光学振子强度密度谱就可得到束缚区的(对束缚峰积分)和连续区的光学振子强度密度。因此，这种方法的优点是避免了麻烦的外推程序，只要在一个0°角测量，就能得到光学振子强度，比第一种方法节省大量时间。但要实现在0°角测量，在技术上的困难是很大的，这是因为强的入射电子束在0°角时与散射电子束相混合，会造成很大的本底，必须利用很好的电子光学系统来提高讯号本底比才能实现。另外的缺点是要求入射电子能量很高以满足光学近似，此外，它必须对谱仪的有限角分辨和能量响应作修正。

在实际测量中得到的是计数率，并不能直接利用式(6.3.6)得到光学振子强度密度，还必须考虑式(6.2.6)中能量响应函数和几何因子的影响，但在这儿由于只在0°测量，几何因子不用考虑，$G(\theta)$为常数，但分析器的有效角分辨必须考虑。在E_0一定的实验条件下，如果分析器所张立体角恒定，则由式(6.3.2)确定的贝特-玻恩因子$B(E)$就只是激发能E的函数。在低分辨条件下，谱仪能量响应函数一般与E无关，测量的能量损失谱只要作有限角分辨修正后就代表相对微分截面随能量的变化，乘以$B(E)$因子后即为相对光学振子强度密度谱。但在高分辨条件下在较宽的能量损失值范围内测量时，还要考虑仪器能量响应函数与E有关，因此，可以定义一个只与E有关的贝特-玻恩转换因子$B'(E)$，它包括贝特-玻恩因子、仪器能量响应函数和有限接受角修正的影响[29]。然后将测得的原子分子能量损失谱$\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$乘上这个转换因子，就得到相对光学振子强度密度谱。

$$f_0(E_j)=B(E_j)\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}=B'(E_j)N(E_j)$$

$$\frac{\mathrm{d}f_0(E)}{\mathrm{d}E}=B(E)\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega}=B'(E)\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E} \tag{6.3.19}$$

可以利用已知非弹性散射微分截面或光吸收截面来相对的刻度要测的非弹性散射微分截面值，从而得到绝对光学振子强度密度。注意在0°散射角，弹性散射电子与入射电子不可区分，不能用弹性散射微分截面来刻度。也可以利用已知的分立能级的光学振子强度或光电离连续区内某一能量点的光学振子强度密度值刻度出，或用振子强度求和规则直接得到绝对光学振子强度密度谱值，如图6.3.4所示。

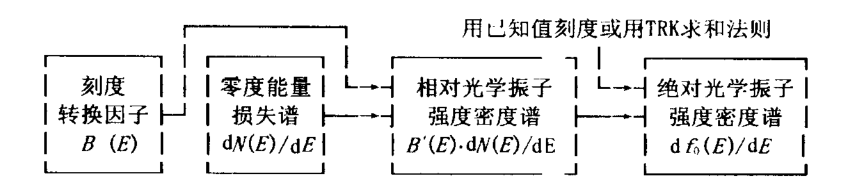


图6.3.4 由0°角能量损失谱得到光学振子强度密度

一种得到 $B'(E)$ 因子的方法是使用具有简单价电子能谱的且有精确数据的原子，例如He，测量它的光滑电离连续区的电子能量损失谱 $\mathrm{d}N(E)/\mathrm{d}E$，然后利用它的已知的光学振子强度密度谱值 $\mathrm{d}f_0(E)/\mathrm{d}E$ 或若干个能量点的光吸收截面值通过以下公式拟合而得

$$B'(E)=\frac{\mathrm{d}f_0(E)}{\mathrm{d}E}\Big/\frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E}=\frac{E}{a+cE}\left[\ln\left(1+\frac{\theta_0^2}{\gamma^2}\right)\right]^{-1} \tag{6.3.20}$$

公式是考虑到有限角分辨修正后利用式(6.2.12)对分析器有限接受角积分而得，积分中代入式(6.3.9)和式(6.2.2)并假设角分辨函数为矩形，宽度为 $2\theta_0$，且 $\mathrm{d}f/\mathrm{d}E$ 在 $\pm\theta_0$ 范围内不变并等于 $\mathrm{d}f_0/\mathrm{d}E$，即

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}E}\propto\left\langle\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega}\right\rangle=\int_{\Omega_0}A(\theta)\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}E\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\Omega=2\int_0^{\theta_0}\frac{2p_a}{Ep_0K^2}\cdot\frac{\mathrm{d}f_0}{\mathrm{d}E}2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

$$=\left(\frac{\mathrm{d}f_0}{\mathrm{d}E}\right)\frac{\pi}{EE_0}\ln\left(1+\frac{\theta_0^2}{\gamma^2}\right) \tag{6.3.21}$$

式(6.3.20)中 $a+cE$ 项是人为加入以修正谱仪能量响应函数与能量损失值有关的贡献。其中 a、c、θ_0 为拟合出的常数，θ_0 为分析器的半接受角

$$\gamma=\left(\frac{p_0^2+p_a^2-2p_0p_a}{p_0p_a}\right)^{1/2}=\frac{E}{2E_0} \tag{6.3.22}$$

在这里，$B'(E)$ 可差一个常数因子而对结果无影响。

最常用的求和规则是 TRK 求和规则。一个原子分子所有分立跃迁的振子强度之和加上所有连续态的振子强度密度对能量损失值积分应等于靶原子分子中的电子数 N_e。如果测量的是价壳层激发的振子强度密度谱，N_e为所有价电子数。

$$\sum_j f_0(E_j) + \int_{\epsilon_f}^{\infty} \frac{\mathrm{d}f_0(E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E = \int_0^{\infty} \frac{\mathrm{d}f(K,E)}{\mathrm{d}E}\mathrm{d}E = N_e + \delta \qquad (6.3.23)$$

这里 ϵ_f是电离能，δ 是对电子数 N_e 的修正，振子强度密度可以是光学振子强度密度也可以是在某一动量转移 K 下的广义振子强度密度。由于是快电子入射，某一 K 下振子强度密度近似为某一角度下振子强度密度，即在能量损失范围内，确定角度的 K 近似不变化。因此，只要将得到的能量损失谱经 $B'(E)$因子修正后转变为相对振子强度密度谱，然后将此曲线的高能端经最小二乘法按函数形式 eE^{-f}拟合外推到$E\to\infty$，并让谱的总面积归一等于电子总数 N_e，就可得到精确的绝对振子强度密度，其中 e，f 为拟合常数。在 0°角测量得到的就是绝对光学振子强度密度谱。这种方法无需测量束通量和靶密度。不过这一方法也有缺点，就是对于较大原子序数的原子分子，电子数 N_e必须修正，N_e等于价电子数加上从内壳层的泡利排斥跃迁的小贡献δ，如 C_2H_2的 $N_e=10$，$\delta=0.3$，CHF_3和 $CHCl_3$的 $N_e=26$，$\delta=0.9$。目前只有靠理论计算给出这一修正[34]，因此，这一方法目前还不能应用到较重的原子分子上。

第一种方法在 1959 年首先被 Lassettre 认识，并在 1969 年在实验上用来确定分立能级的偶极光学振子强度[35]。后一方法已经在 1970 年被荷兰 FOM 研究所的 Van der Wiel 组在低分辨下实现[36]，Brion 组在 1981[37]年实现了并在 1986 年[38]完善了用 TRK 求和法则确定绝对光学振子强度密度，然后在 1991 年又在高分辨率下实现[39]。高分辨条件能够分辨窄峰，特别是价壳层激发的窄峰。现在他们已经得到了 He、Ne、Ar 和 N_2等的价壳层激发、内价壳层激发和双电子激发的绝对光学振子强度密度。中国科学技术大学的谱仪既能在 0°下用，又能转动角度，因此，可以用两种方法来得到绝对光学振子强度密度谱。

在这儿要指出一点，对某一确定跃迁，其光学振子强度是常数，由式(6.3.18)，快电子碰撞在 0°角的微分散射截面大致与入射电子能量成反比，入射电子能量 E_0 越大，截面越小。当 E_0 很大时，考虑对数项，截面正比于 $\ln E_0/E_0$，这种下降关系比一次方稍平缓些，比弹性散射下降缓慢得多。当然对于低能电子，玻恩近似不成立，截面有一个阈能，当 E_0 大于它时，截面迅速增加，当 E_0 是它的 3～5 倍时，截面有一最大值，然后随 E_0 增加而减小，总的变化趋势类似图 6.2.2 中 Q_I 和 $Q_{n=2}$曲线。事实上，在低入射电子能量和小角度散射情况下，弹性散射微分截面远大于非弹性散射，随着能量增加和散射角增大，弹性散射截面下降得很快，非弹性散射越来越重要，类似图中 Q_0。另外要指出电子碰撞方法的一个缺点，那就是电子碰撞

相当的虚光子虽然可以产生偶极允许跃迁,但毕竟不是真实光子场。电子能量损失谱中观测的相对强度不同于实光学实验中得到的,它们之间差一个运动学因子 $B(E)=(EK^2/2)(p_0/p_a)$。由于0°附近 $K^2=E^2/2E_0$, $B(E)\approx E^3/4E_0$。因此,在入射电子能量不变情况下,电子能量损失谱的相对强度,即微分散射截面的相对大小随能量损失值 E 的增加减小得比真实光吸收方法的快一因子 E^3。例如,对 $E_0=1.5\text{keV}$, 当 $E=15$ 和 150eV 时, $B(E)$因子为 0.00075 和 0.75, 差 1000 倍。因此,内壳层的激发截面比价壳层电子小很多。典型的快电子实验通常是在 $E<1\text{keV}$ 的情况下进行。当然,在 E 大时,应尽量选 E_0大一些。注意,这里 E 的单位是哈特里。

总之, 用电子碰撞方法能得到准确的光学振子强度信息。目前虽然已经有了一些这方面的理论计算和实验测量值, 但很多是相对光学振子强度或用相对方法得到的绝对光学振子强度,包括价壳层和内壳层的光学振子强度。也有一些低分辨的用求和规则得到的绝对光学振子强度实验值, 不过它们很难分辨激发态。1991 年开始实现高分辨下绝对光学振子强度测量,1993 年 UBC 大学和中国科学技术大学同时第一个得到 N_2分子的振动分辨的光学振子强度[40], 因此,预期在这方面还需要进行大量工作。

§6.4 电子动量谱学和波函数绘图

一、氢原子的电子动量谱

在量子力学中波函数模的平方 $|\psi(\boldsymbol{r})|^2$ 表示电子在原子中处于位置 $\boldsymbol{r}$ 的概率密度,也就是在空间位置 $\boldsymbol{r}$ 点找到电子的概率密度,改变 $\boldsymbol{r}$ 就得到原子中电子在位置空间的概率密度分布,或简单说是电子的位置谱。

电子在原子中除了位置坐标这个力学量之外,还可以用其他物理量来描述,它们也会存在概率分布。本节讨论另一个力学量——动量的概率分布。设电子在动量空间的波函数为 $\varphi(\boldsymbol{p})$, $|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$就代表电子在原子中具有动量 $\boldsymbol{p}$ 的概率密度, $|\varphi(\boldsymbol{p})|^2$ 随 $\boldsymbol{p}$ 的变化关系就是原子分子中的电子在动量空间的概率密度分布,或简单说是电子的动量谱。根据量子力学,$\psi(\boldsymbol{r})$是 $\varphi(\boldsymbol{p})$的傅里叶变换

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\varphi(\boldsymbol{p})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \tag{6.4.1}$$

$\varphi(\boldsymbol{p})$是 $\psi(\boldsymbol{r})$的傅里叶逆变换

$$\varphi(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar}\mathrm{d}^3\boldsymbol{r} \tag{6.4.2}$$

显然,电子的状态既可以用 $\psi(\boldsymbol{r})$描述,也可以用 $\varphi(\boldsymbol{p})$,注意,由式(6.4.1)和

式(6.4.2)确立的 $\psi(\boldsymbol{r})$和 $\varphi(\boldsymbol{p})$的平方描述的同一个电子态的概率分布,只不过前者给出的是电子的位置空间分布,而后者给出的是电子的动量空间分布。在量子力学中也就是用不同的表象来描述,当 $\psi(\boldsymbol{r})$的概率分布给定后,$\varphi(\boldsymbol{p})$的概率分布由式(6.4.2)也就确定了。但是,量子力学中遵循不确定原理,电子有确定的位置就不可能有确定的动量,因而在位置表象中的动量没有确定值,要知道电子的动量 $\varphi(\boldsymbol{p})$不能在位置空间,只需通过式(6.4.2)变换到动量空间就可得到。

下面以对应于能量为 -13.6eV 的氢原子的基态为例,来求它的电子动量的概率密度。氢原子基态电子的位置表象波函数为

$$\psi_{1s}(r,\theta,\varphi) = R_{10}Y_{00} = 2a_0^{-3/2}e^{-r/a_0}\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\text{(取原子单位)}$$

因此,这个波函数和它的位置概率密度随电子位置 r 的变化曲线如图 2.2.5 中的第一行图所示。取原子单位的氢原子基态 1s 轨道的电子以动量为自变量的波函数是

$$\begin{aligned}\varphi_{1s}(\boldsymbol{p}) &= (2\pi)^{-3/2}\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\cdot e^{-i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}r^2dr \\ &= (2\pi)^{-3/2}2\sqrt{\pi}\int_0^{\infty}e^{-r}r^2dr\int_0^{\pi}e^{-ipr\cos\theta}d(-\cos\theta) \\ &= (2\pi)^{-3/2}2\sqrt{\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{ipr}(e^{ipr}-e^{-ipr})e^{-r}r^2dr\end{aligned}$$

利用复变函数公式 $\sin z = (e^{iz}-e^{-iz})/2i$ 并查积分表可得

$$\begin{aligned}\varphi_{1s}(p) &= (2\pi)^{-3/2}2\sqrt{\pi}(2/p)\int_0^{\infty}re^{-r}[\sin(pr)]dr \\ &= (2\pi)^{-3/2}\frac{4\sqrt{\pi}}{p}\frac{2p}{(1+p^2)^2} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi}\frac{1}{(p^2+1)^2}\end{aligned} \tag{6.4.3}$$

同样,可求出氢原子其他轨道的电子以动量为自变量的波函数,$n=2$ 的为

$$\varphi_{2s}(p) = \frac{\sqrt{2}(p^2-1/4)}{\pi(p^2+1/4)^3},$$

$$\varphi_{2p}^{0}(p) = -\frac{ip_z}{\pi(p^2+1/4)^3},$$

$$\varphi_{2p}^{(\pm1)}(p) = \frac{p_x \pm ip_y}{\sqrt{2}\pi(p^2+1/4)^3}$$

图 6.4.1 给出按式(6.4.3)计算的氢原子基态的电子以动量为自变量的波函数 $\varphi_{1s}(p)$和电子的动量概率密度随电子动量 p 的变化曲线,图上点是用 1200eV 能量的电子入射测量到的数据,理论与实验符合得很好。从图和公式也可看出,s 型

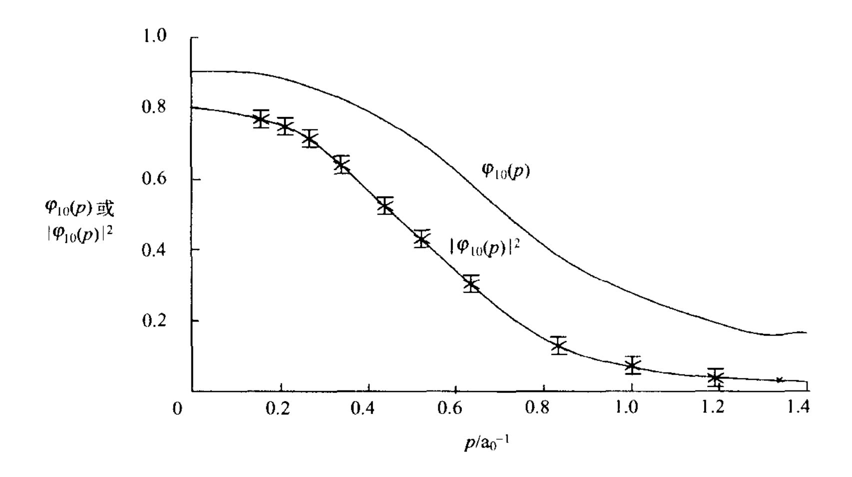


图 6.4.1　氢原子基态的电子动量谱

轨道在 $p=0$ 处有极大值,随 p 值增大而减小,而 p 型轨道的电子动量谱在 $p=0$ 处不为极大值,分布有一极大值点,这在后面的图 6.4.5 给出的 Ar 原子的 3s 和 3p 轨道的电子动量分布可以看出。

二、测量电子动量谱的原理[41]

自从建立量子力学以来,多电子原子在中心力场单电子近似下,分子在玻恩-奥本海默近似与单电子近似下,通过非相对论解薛定谔方程得到原子和分子的轨道,从而可以求得原子分子中电子的轨道能量和波函数。能量值可以从实验上测量到,过去实验上无法直接得到波函数信息,理论上算出的波函数无法直接进行检验,因此,对理论的检验主要靠能量值的比较以及通过能量与截面的测量间接对波函数进行检验。

然而对波函数信息的直接实验获取一直是人们梦寐以求的愿望,特别是对量子化学家来说。1981 年的诺贝尔化学奖获得者 K. Fukui 曾经在 1977 年说过:"在当前的实验技术现状下,没有人能够实验地观测到轨道的形状。但到目前为止,也没有人能够断言这是完全不可能的,我们只要能够从实验上获得任何有关最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)形状的知识,都会对化学产生深远的影响"。二十多年来,人们发展了若干实验技术,试图通过测量原子分子中电子的动量分布得到波函数的详情。其中光子的康普顿散射轮廓、高能电子散射和正电子湮没技术不能给出束缚能信息,虽然也给出了电子动量分布信息,但给出的是对所有轨道积分动量分布,至少是对全部价电子轨道的总和。光电子谱仪虽然能获得精确的电离能信息,由于光子动量很小,动量转移实际上为零,不能得到

电子的动量分布信息。(e,2e)电子动量谱既有能量分辨又有动量分辨,给出的电子动量值是在从零开始的合适所需范围内,因而目前是唯一的一种能够获得原子分子不同轨道的动量空间电子密度分布的实验手段,从而可以直接评估由量子化学计算得到的波函数并用于研究原子分子内电子关联效应、扭曲波效应、分子轨道排序和分子物型等。例如,1977 年实验上测到水分子价壳层 $1b_1$ 电子轨道比以前的理论预言要大,量子化学家开始不相信这样的实验结果。之后 10 年实验上又多次重复测量,表明没有错,这迫使量子化学家考虑电子关联效应的影响,新的理论结果与实验相当一致[42]。

(e,2e)电子动量谱何以能得到这个信息呢?我们知道,用(e,2e)装置不仅从式(6.1.16)可以得到原子分子的电离能谱信息,而且如果测量不同角度的电离能谱,还可以得到动量谱信息,这就是运动学完全实验。(e,2e)反应运动学如图 6.4.2 所示,在一般的运动学条件下,(e,2e)反应涉及三个电子的能量和动量,还有靶原子和离子,在忽略靶粒子很小的热运动能量和动量的情况下,电子的动量转移 $\boldsymbol{K}$ 和电离离子的反冲动量 $\boldsymbol{q}$ 为

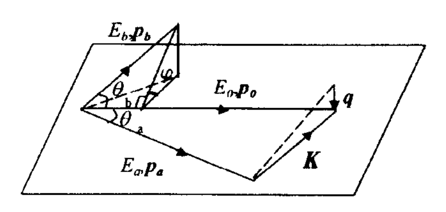


图 6.4.2 (e,2e)反应运动学

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p}_a,$$

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p}_a - \boldsymbol{p}_b \tag{6.4.4}$$

可以得到的只是离子反冲动量,很难清楚地得到原子中单个电子的动量。但是在特殊的运动学条件下,可以得到电子的动量分布。这里关键是需要快电子入射,且动量转移 $\boldsymbol{K}$ 也较大。这时涉及的入射电子和两个出射电子能量均很高,相对来说,电子被核库仑势的束缚较弱,碰撞可看作是二自由电子间的强碰撞,束缚电子突然从靶中被击出,离子来不及响应,起旁观者作用,它所获得的反冲动量也就是碰撞前离子所具有的动量。由于碰撞前靶是静止的,原子或分子动量为零,因此,碰撞前电子在原子中的动量 $\boldsymbol{p}$ 与 $\boldsymbol{q}$ 大小相等,方向相反

$$\boldsymbol{p} = -\boldsymbol{q} = \boldsymbol{p}_a + \boldsymbol{p}_b - \boldsymbol{p}_0 \tag{6.4.5}$$

这种满足电子动量谱学的近似条件就是冲量近似 IA,即在碰撞过程中动量变化只是与两个电子的碰撞相关。因此,通过对反冲离子动量的测量也就实现了原子中电子动量的测量。注意,这儿的冲量近似包含了双体碰撞近似(binary encounter approximation),即只考虑入射电子与被敲出电子的作用,而忽略了入射电子与靶离子作用。它成立的条件是动量转移较大,因而两个出射电子之间的相互作用成为主要的,剩余离子只是旁观者。

如果装置能进行能量分辨,在测量动量的同时也确定了电子分离能,那么在一组不同角度(即不同反冲动量)的电离能谱的测量中,对应一定分离能峰下的两出射电子的符合计数率(即微分电离截面)与反冲动量的变化关系曲线称为对应这一分离能的动量分布或电子动量谱,相应于有这分离能的靶电子的动量分布,也即动量空间波函数的绝对值平方随动量的变化。因此,由相对电离微分截面就可以直接得到能壳分辨的靶电子动量谱与波函数信息。当装置不能分辨能量时,则得到的是各个轨道的平均电子动量谱。

一般情况下,微分电离截面由式(6.2.19)表示,其中的电离振幅在冲量近似下[41],由式(6.2.20)表示,作用算符 τ 只与入射电子和出射电子的坐标有关,而与剩余离子无关,τ 与离子态 $|f\rangle$ 对易。在最简单的平面波冲量近似(PWIA)下,引入平面波在动量空间的完全集 $|\boldsymbol{p}\rangle$,在敲出电子空间引入单位算符 $|\boldsymbol{p}\rangle\langle\boldsymbol{p}|$,电离振幅可写为

$$T_{fi}(\epsilon_f,\boldsymbol{p}_0,\boldsymbol{p}_a,\boldsymbol{p}_b)=\langle\boldsymbol{p}_a\boldsymbol{p}_b f\mid\tau\mid i\boldsymbol{p}_0\rangle=\langle\boldsymbol{p}_a\boldsymbol{p}_b\mid\tau\mid\boldsymbol{p}\boldsymbol{p}_0\rangle\langle\boldsymbol{p}f\mid i\rangle \tag{6.4.6}$$

式中,$|\boldsymbol{p}_0\rangle$,$|\boldsymbol{p}_a\rangle$和$|\boldsymbol{p}_b\rangle$分别为入射、散射和敲出电子的平面波,$|f\rangle$和$|i\rangle$分别为末态靶离子和初态靶粒子的波函数。第二项$\langle\boldsymbol{p}f|i\rangle$是一个涉及对中性靶的 N 个电子与离子的 $N-1$ 个电子波函数的坐标积分的单电子函数,称为准粒子轨道或 Dyson 轨道,它的平方描述在靶原子基态中动量为 $\boldsymbol{p}$ 的电子湮没而形成终态离子的概率。因此,在平面波冲量近似下,微分电离截面式(6.2.19)可用两个因子的乘积表示。一个是由动量分别为 $\boldsymbol{p}_0$和 $\boldsymbol{p}$ 的二自由电子相碰,变成动量为 $\boldsymbol{p}_a$和$\boldsymbol{p}_b$的自旋平均的莫特散射截面组成的电子-电子碰撞因子 f_{ee},反映了动力学性质,另一个是由动量表象中靶初态与离子终态间结构振幅即 Dyson 轨道的平方决定的结构因子,它描述靶-离子系统的电子结构

$$\frac{\mathrm{d}^3\sigma}{\mathrm{d}\Omega_a\mathrm{d}\Omega_b\mathrm{d}E}=(2\pi)^4\frac{p_a p_b}{p_0}f_{ee}\sum_{\mathrm{av}}|\langle\boldsymbol{p}f\mid i\rangle|^2 \tag{6.4.7}$$

其中,f_{ee}在电子动量谱学满足的玻恩近似条件下,即相关的电子能量都较大的情况下,为

$$f_{ee}=\frac{1}{4\pi^4}\left[\frac{1}{|\boldsymbol{p}_0-\boldsymbol{p}_a|^4}+\frac{1}{|\boldsymbol{p}_0-\boldsymbol{p}_b|^4}-\frac{1}{|\boldsymbol{p}_0-\boldsymbol{p}_a|^2|\boldsymbol{p}_0-\boldsymbol{p}_b|^2}\right] \tag{6.4.8}$$

显然,莫特散射截面不依赖于电离电子的初态性质,即不管它是 s,p 或 d 轨道,或者局域、非局域,在满足电子动量谱学条件下近于常数,与动量 $\boldsymbol{p}$ 无关。截面公式中唯一重要的项是结构振幅$\langle\boldsymbol{p}f|i\rangle$的平方。对多电子情况,靶初态本征波函数以及离子终态波函数可以用各自的组态波函数作基组展开成线性组合,离子终态实际上是电子湮没形成的单空穴多重态,离子波函数还要对空穴轨道 ψ_α 展

开。在弱耦合近似下,离子的单电子势与靶的相同,不因电子湮没而受影响,靶和离子有相同的组态波函数基组,结构振幅由于组态波函数之间的正交性而不需对离子终态展开的组态求和。在靶哈特利-福克近似(THFA)下,靶初态如果是基态,它的展开实际上只包含一个 HF 基组态,结构振幅也不需对靶初态展开的组态求和。于是结构振幅可以进一步化简为两个因子,从而得到正则化的单电子动量空间 HF Dyson 轨道 $\psi_\alpha(\boldsymbol{p})$

$$\langle \boldsymbol{p}f \mid i\rangle = \sum_{f\in\alpha}(S_f^\alpha)^{1/2}\psi_\alpha(\boldsymbol{p}) \tag{6.4.9}$$

其中常系数因子 S_f^α 称为谱学因子,又叫极强度(pole strength)。离子终态形成的多重态与电子间关联(例如,电离电子与其他电子形成 LS 耦合,它被电离后离子可以有不同的电子多重态)和处于激发态的离子的弛豫有关,如电子间有关联和弛豫,除主态外,还会出现伴线结构,如图 6.1.5 中 Ar 原子的 $3s^{-1}$ 的主峰和它的伴线峰,结构振幅只需对这一多重态求和。多重态可以用湮没电子的主量子数和角量子数来表征。属于多重态的各个离子态的动量分布或截面在形状和特征上与动量空间中单电子轨道 $\psi_\alpha(\boldsymbol{p})$ 相同,只是在绝对大小上不同,这个大小就正比于谱学因子 S_f^α,因此,S_f^α 是轨道 ψ_α 中一个动量为 $\boldsymbol{p}$ 的电子湮没而形成离子各个多重态的概率。属于 ψ_α 轨道的电子湮没而形成的离子终态 $|f\rangle$ 的各个多重态的极强度求和有归一性,因而有求和规则

$$\sum_{f\in\alpha}S_f^\alpha = 1 \tag{6.4.10}$$

式中 $f\in\alpha$ 表示对属于 ψ_α 轨道的终态 $|f\rangle$ 的各个多重态求和。当然,在冻结靶近似下,电子间没有关联和弛豫,终态单一,$S_f^\alpha = 1$。

式(6.4.7)中求和求平均表示对简并的初态求平均,对不能分辨的末态求和。对存在振动和转动结构的分子,由于在玻恩-奥本海默近似下,核的振动和转动运动可以与电子运动分离,在目前电子动量谱的实验能量分辨下,振动和转动结构不能分辨,实验上已对它们的末态求和,只需考虑对初态求平均。振动初态只存在 $v=0$ 的基态,求平均可以用靶分子的核平衡位置计算电子波函数来代替。由于通常实验靶粒子是非极化的,分子轴是偶然取向的,对分子轴取向的平均等价于实验室坐标中对 $\boldsymbol{p}$ 方向 Ω_p 的平均,因而这儿要对所有分子初态的 $\boldsymbol{p}$ 方向 Ω_p 进行球积分。

由此可见,在平面波冲量近似和靶 Hartree-Fock 近似下,(e,2e)反应的三重微分截面可表示为

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_a d\Omega_b dE} = (2\pi)^4\frac{p_a p_b}{p_0}f_{ee}S_f^\alpha(4\pi)^{-1}\int d\Omega_p \mid \psi_\alpha(\boldsymbol{p})\mid^2 \tag{6.4.11}$$

它正比于动量空间中轨道 $\psi_a(\boldsymbol{p})$的电子密度的球平均。因此,实验的电子动量谱结果(三重微分截面)直接提供了动量空间电子轨道(即波函数)平方分布的测量。

在哈特利-福克近似计算中没有考虑电子的关联效应,交换效应只是通过电子的费米子性质而被考虑。密度泛函理论 DFT(density functional theory)将除核与核的排斥能之外的电子能量和其他性质用单电子密度的函数来表示,电子能量项包括了交换和关联函数势,利用电子密度的广义泛函,DFT 考虑了电子的交换和关联效应,同时具有计算效率高的优点,近十年来已被用到电子动量谱学。类似 THFA,在靶 Kohn-Sham 近似(TKSA)下,只要将公式(6.4.11)中单电子 HF 轨道波函数用 Kohn-Sham 轨道波函数代替就行,实验表明,选取合适的波函数和大的基组,用 DFT 计算可以比 HF 方法给出更好的结果[71]。

在 PWIA 中将入射和出射电子看成简单的平面波显得过于简单。在扭曲波冲量近似 DWIA 中,考虑了靶原子对入射电子和剩余离子对出射电子的局域中心势作用,即扭曲效应,电离振幅要用式(6.2.20)中的各个快电子的扭曲波函数表示,计算变得更复杂。当然在实际计算和实验条件中,当入射电子能量大于 1keV,微分电离截面能用 DWIA(对原子)和 PWIA(对原子和分子)计算。这时,微分电离截面仅依赖于靶-离子重叠,在 PWIA 下它还直接正比于电离电子在动量空间的轨道波函数的平方,在 DWIA 下重迭受扭曲振幅影响,随 E_0 增加,扭曲效应减小。因此,实验上测出相对电离微分截面作为电子的束缚能和离子的反冲动量的函数,算出电子动量谱后与理论上由各种波函数通过 PWIA 和 DWIA 计算所得到的电子动量谱比较,就可以得到靶和离子波函数的详情。PWIA 计算能给出正确的动量分布形状直到动量 1.5a.u.,但不是总能给出正确的不同对称多重态的截面的相对大小,即谱学因子。DWIA 计算的结果较好,直到动量大于 2a.u.还能给出正确的不同多重态的相对大小和形状,并且还能给出正确的绝对截面值,但计算复杂,目前还不能用到分子。

根据 Bethe 推导的理论,在大动量转移 K 和能量转移 E 下的非弹性散射中,在截面随 K 和 E 的变化图中(即图 6.3.1 所给的 Bethe 面),当$(Ka_0)^2 = E/R$ 时(这儿 a_0是玻尔半径,R 为里德伯能量单位,当 K、E 取原子单位时条件变为 $K^2 = \alpha E$,这儿 E 的原子单位是哈特里),截面有极大值,极大值区域连起来称为 Bethe 脊(ridge),如图 6.3.1 所示。在 Bethe 脊条件下,由式(6.4.4)、式(6.1.14)和式(6.1.16),得

$$K^2 = |\boldsymbol{p}_0 - \boldsymbol{p}_a|^2 = |\boldsymbol{q} + \boldsymbol{p}_b|^2 = \alpha E = \alpha\varepsilon_f + \alpha E_b \cong \alpha E_b \tag{6.4.12}$$

由于 $\alpha E_b = p_b^2$,因此有 $\boldsymbol{q} = 0$。也就是说,当 $E_b \gg \varepsilon_f$时,Bethe 脊条件相当于 $\boldsymbol{q} = 0$,这时电离截面有极大值。在电子动量谱测量中,由于截面较小,测量所需时间很长,为减少测量时间,除了前面提出的快电子碰撞(E_0较大)和大动量转移条件(K

较大)外,一般都是选在 Bethe 脊附近,即在 $q=0$ 附近,而且这一条件也保证实验能测量到零电子动量。这三个条件合起来就是电子动量谱测量条件。它们之间是相关的,有联系的,但又是有区别的。

三、电子动量谱测量

(e,2e)电子动量谱实验主要有四种几何安排:共面对称、不共面对称、共面不对称和不共面不对称,如图 6.4.3 所示。目前绝大多数用的运动学条件是对称几何条件,这时 $E_a=E_b$,$\theta_a=\theta_b=\theta$,由能量和动量守恒可以得到反冲动量

$$q=\left[(2p_a\cos\theta-p_0)^2+\left(2p_a\sin\theta\sin\frac{\varphi}{2}\right)^2\right]^{1/2} \tag{6.4.13}$$

这里 θ_a 和 θ_b 是两出射电子方向相对入射电子方向的夹角,φ 是两出射电子方向分别与入射电子方向组成的两平面之间的夹角。对称条件的实验结果对靶粒子结构学很敏感,对于检验原子分子的各种结构理论非常有利。在 $E_0\gg\varepsilon_f$ 条件下,由于电子在原子中动量远小于入射电子动量 p_0,当 $\theta\approx45°$,$\varphi=0°$时,$q=0$,这就是 Bethe 脊条件,也满足电子动量谱的三个条件。通常在这条件附近改变 θ(共面)或 φ(不共面)角以便进行电子动量谱测量。

共面对称条件是:$E_a=E_b$,$p_a=p_b$,$\varphi=0$,$\theta_a=\theta_b=\theta$,有

$$p=|2p_a\cos\theta-p_0| \tag{6.4.14}$$

电子动量 $p=0$ 的地方是 $\theta=\pi/4(45°)$,如图 6.4.3(a)所示。通过围绕 $\theta=45°$同时改变两个电子的 θ 角来选择 p,这时测量三重微分截面随 θ 角的变化就可以得到原子中电子的动量分布,不过选出的 p 都是平行于入射电子方向的 p。

不共面对称条件是 $E_a=E_b$,$p_a=p_b$,$\theta_a=\theta_b=\pi/4$,$\varphi_a=0$,$\varphi_b=\pi-\varphi$,有

$$p=\sqrt{2}p_a\sin\frac{\varphi}{2} \tag{6.4.15}$$

$p=0$ 的地方是 $\varphi=0$ 处,如图 6.4.3(b)所示。通过固定一个电子 φ_a 角方向,改变另一个电子 φ_b 角使围绕 $\varphi=0$ 来选择 p,这时测量三重微分截面随 φ 角的变化就可以得到原子中电子的动量分布。由上式可见,在 $\varphi=0\sim\pi/6(30°)$内 p 近似正比于 φ。不过选出的 p 都是垂直于入射电子方向的 p。

由于(e,2e)电离微分截面正比于动量空间初、末态重叠的绝对值平方,但又非常灵敏于 K,与 K^4 成反比,而 K 不依赖 φ 角,非常灵敏于 θ 角。因此,不共面对称测量的一个优点是 K 保持常数,不随 φ 角变化。单路计数率不随 φ 角变化的特点还可用来检验谱仪的各向同性好坏和监测束流 I 和原子分子密度 N 的变化;并用来作等计数测量以减小等时测量中 NI 变化造成的测量误差。而共面对称测量的截面随 K 也即随 θ 变化很快,必须小心地在实验上保证电子探测器所看到的

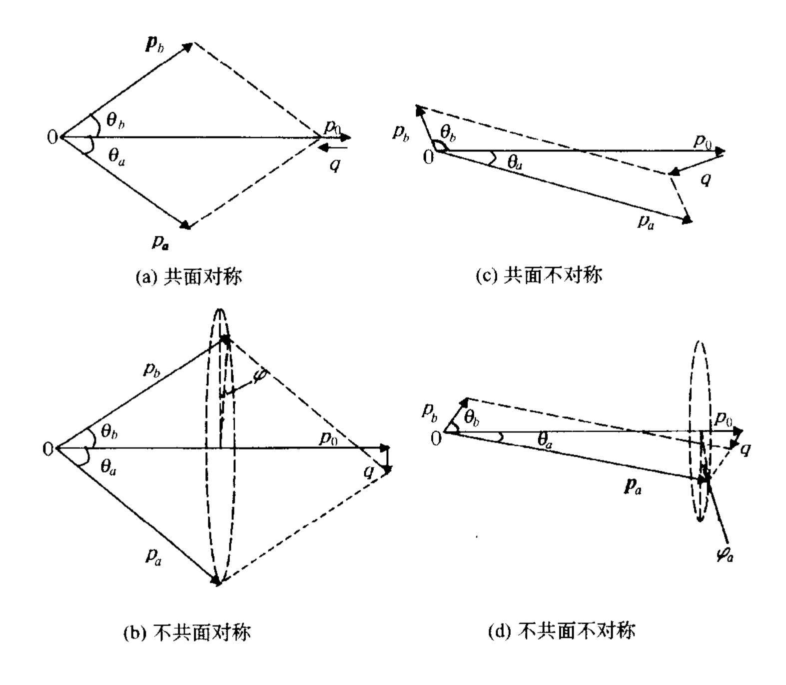


图 6.4.3 测量电子动量谱的几何安排

作用区的体积 V 不随 θ 角变化。这一点使它不适合使用技术上较简单的气体靶室,必须用交叉束,也不能用作监测 NI 变化与作等计数测量。不共面对称测量的另一个实验上的优点是对于非极化电子和靶实验，截面必须是围绕共面位置($\varphi_b = \pi$)对称的，且 V 不依赖 φ。这允许我们简单地核查测量装置上任何不希望的各向异性(即电子探测器 b 的单路计数应不随 φ_b 角变化)和确定物理上的 $\varphi = 0$ 位置(即符合计数围绕 $\varphi = 0°$角两边应是对称的)。此外,不共面对称只需转动一个电子探测器,这在机械上和实验上都容易得多。这些说明为什么不共面对称实验条件用得多。

第三种是共面不对称几何条件:$\varphi_a = 0, \varphi_b = \pi, E_a \gg E_b, p_a \gg p_b, \theta_a \ll \theta_b$。在共面不对称测量中,电离微分截面非常灵敏于 θ_a 角,实验结果对作用动力学很敏感,对于检验各种碰撞理论非常有利,常用作动力学研究。但在用作电子动量谱研究中,需满足 Bethe 脊条件,在 $q = 0$ 附近。由动量守衡 $\boldsymbol{p}_0 = \boldsymbol{p}_a + \boldsymbol{p}_b$ 有关系 $p_b^2 = p_0^2 + p_a^2 - 2p_0 p_a \cos\theta_a$,可以得到

$$\cos\theta_a = \frac{(E_0 + E_a - E_b)}{p_0 p_a} = \frac{p_a^2 + \varepsilon_f}{p_0 p_a} \tag{6.4.16}$$

$p=0$ 的地方同时还要满足 $\cos\theta_b=(p_b^2+\varepsilon_f)/p_0p_b$。在电子动量谱测量中,通过选择固定散射电子角度 θ_a 和能量 E_a 使满足式(6.4.16),改变 θ_b 来选择不同的 p,如图 6.4.3(c)所示。这时,测量三重微分截面随 θ_b 角变化就可以得到原子中电子的动量分布。不过,选出的 p 都是在包含有入射电子方向 z 的平面内的 p。由于在这种几何条件下动量转移比对称的情况要小很多(θ_a 小),因而电离微分截面要大很多,对电子动量谱实验是很有利的。通常 E_0 较大,$E_b\approx100\text{eV}$,$\theta_a\approx10\sim20°$,K 也不算太小,而且,由于 θ_a 固定,K 几乎不随 θ_b 变,也具有不共面对称测量的优点。Avaldi 等在 1987 年从实验上证明[43],对 He 和 N_2 的价轨道电子动量谱测量,平面波冲量近似条件在 $E_0=1.5\text{keV}$ 和敲出电子能量 $E_b=100\text{eV}$ 以上成立。当选择贝特脊条件,实验测量所需累积时间可以比对称测量小 40 倍。

第四种是不共面不对称几何条件,与共面不对称几何条件有类似的地方,即 $E_a\gg E_b$,$p_a\gg p_b$,$\theta_a\ll\theta_b$。但这种几何条件的 θ_b 也固定,选择两个出射电子的能量 E_a 和 E_b,以及散射角 θ_a 和 θ_b,使满足 $q=0$ 即

$$\cos\theta_a=\frac{(p_a^2+\varepsilon_f)}{p_0p_a},\qquad \cos\theta_b=\frac{(p_b^2+\varepsilon_f)}{p_0p_b} \tag{6.4.17}$$

的贝特脊条件,有最大电离截面。通过固定 $\varphi_b=\pi$,围绕 0°改变 φ_a 或同时围绕 π 角也改变 φ_b 来选择不同的 p,对前者有

$$p=2p_a\sin\theta_a\sin\frac{\varphi}{2} \tag{6.4.18}$$

如图 6.4.3(d)所示。这种几何条件兼有共面不对称电离微分截面大和不共面对称两者的优点,1989 年后 Weigold 等已在固体情况下研制成功,得到应用。

注意,虽然不同的几何条件测量的电子动量方向有一定的限制,但在通常实验条件下空间没有一个特殊方向,原子分子的取向是偶然的,它们的电子动量可以在任何方向,因此,不同几何条件下测到的电子动量谱应相同,均为三维动量的球平均分布。

在实际情况下,目前一般用第二种不共面对称条件测量。先固定一个 φ_b 角,测量得到两路电子探测器的符合计数与扫描电压关系,经必要的扣本底等处理即得到电离能谱,再考虑到谱仪固有能量分辨、分子的振动展宽和退简并展宽,解谱即可得到各个峰的中心位置和面积,它们就是该峰对应的电离能和动量谱上一点,画出不同方位角 φ_b 所对应的峰面积值即为角度动量谱,用(6.4.15)式将角度值转化为动量值,就可得到实验的电子动量谱。要揭示原子分子的电子结构还需要理论计算的配合,将理论计算得到的球平均的电子动量谱对谱仪的角分辨函数卷积后的结果与实验动量谱比较。注意,一般只作相对比较,只比较它们的形状。

最早的(e,2e)实验是在 1969 年做的,Amaldi 等[44]的共面对称实验表明电子

动量分布的符合测量是可行的，而 Ehrhardt 等[45]的共面不对称实验用低能电子研究了 He 的电离机制。第一个动量分布实验是 1972 年用 9 keV 电子在共面对称几何条件下测到的 20nm 厚碳膜的碳原子 1s 轨道的动量分布[46]，其能量分辨 90eV 很差。真正实用的较高能量分辨的电子动量谱实验是在 1973 年由 Weigold 等用 400eV 不共面对称方法作的[47]，他们测量到气体 Ar 原子的价电子 3s 和 3p 轨道的电子动量分布和它们的终态关联。现在用(e,2e)反应方法测量电子动量谱已得到很大发展，测量效率越来越高，测量时间越来越短。最初第一代(e,2e)电子动量谱仪探测器用通道电子倍增器作单点式扫描，即测电离能谱时固定一个角度扫入射电子能量，然后再扫描角度得到动量谱。在某一时刻实际上只记录到一个能量和一个角度下的符合计数，绝大部分数据都未记录到，效率极低，测量一个样品的时间往往要几个月。第二代(e,2e)电子动量谱仪为了提高测量效率，发展了位置灵敏装置，使用微通道板探测器或多个通道电子倍增器代替单个通道电子倍增器作位置读出，进行能量或动量多道测量，测量时间缩短到几周，能量分辨达到 1.5eV左右。多道能量色散电子动量谱仪是从 1984 年起被 Weigold 等发展起来，使用微通道板加阳极电阻条读出位置灵敏探测器放在静电型球分析器的输出狭缝后，由于电子经过球分析器后的偏转半径与电子能量成正比，因而可以进行多道能量测量。不过由于球大小的限制，这一方法只能在一定范围内(即能量窗)多道测量靶的束缚能，完全的束缚能谱还要扫描能量探测窗。最早的多道动量(不同 φ 角)色散电子动量谱仪是 Moore 等[49]用 10 个通道电子倍增器(CEM)放在球分析器出口处作成。这一方案显然有许多缺点，对每个 CEM 的性能和稳定性要求很严。为克服这一缺点，1993 年 Brion 等[50]成功地使用了位置灵敏探测器，这是一个全圆柱对称的筒镜式电子能量分析器，用一个通道电子倍增器作固定位置的电子探测器，符合电子用微通道板加阳极电阻板读出二维位置灵敏探测器作多道角度($\pm 30°\varphi$ 角)探测，θ 均为 45°，不过能量分辨不好，半高宽为4.3eV。以上两种方案均在不共面对称(e,2e)上实现。1987 年终于证明能够用共面不对称装置来测电子动量谱，可缩短测量时间一个多数量级[43]。目前正在发展第三代高能量分辨和高探测效率的(e,2e)电子动量谱仪，2002 年日本 Udagawa 组使用球形静电能量分析器，2005 年中国清华大学组使用双球形静电能量分析器，并用二维位置灵敏探测技术作能量和角度(动量)多道测量，实现高效率(e,2e)电子动量谱仪，虽然能量分辨没有提高，但测量时间大大缩短。中国科学技术大学组在普通(e,2e)电子动量谱仪上增加入射电子束单色器以提高能量分辨，使用二维位置灵敏探测技术作能量和角度多道测量以提高效率，使用不共面不对称几何条件以增大反应截面，在 2005 年已研制成功高能量分辨(e,2e)电子动量谱仪，选取 $\theta_a = 14°$，$\varphi_a = -4-36°$，$\theta_b = 76°$，$\varphi_b = 180°$，$E_0 = (4000 + \varepsilon_f)\mathrm{eV}$，$E_a = 3760\mathrm{eV}$，$E_b = 240\mathrm{eV}$ 的工作条件，目前能量分辨已达到 0.5eV[48]，装置如图 6.4.4 所示。

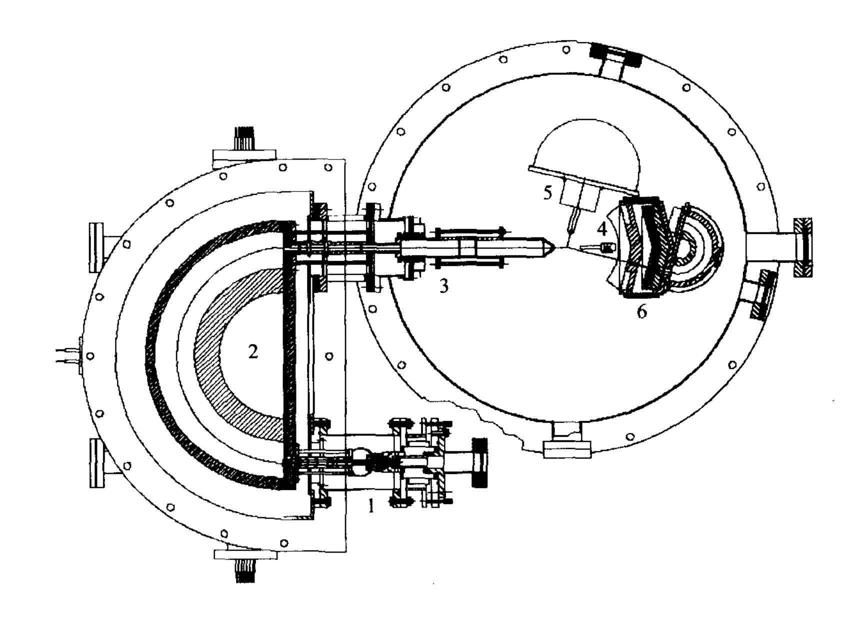


图 6.4.4 高分辨(e,2e)电子动量谱仪

1.电子枪;2.半能量单色器;3.加速聚焦传输透镜;4.法拉第筒;5.慢电子减速透镜和半球能量分析器;6.快电子圆锥减速透镜和半能量球分析器

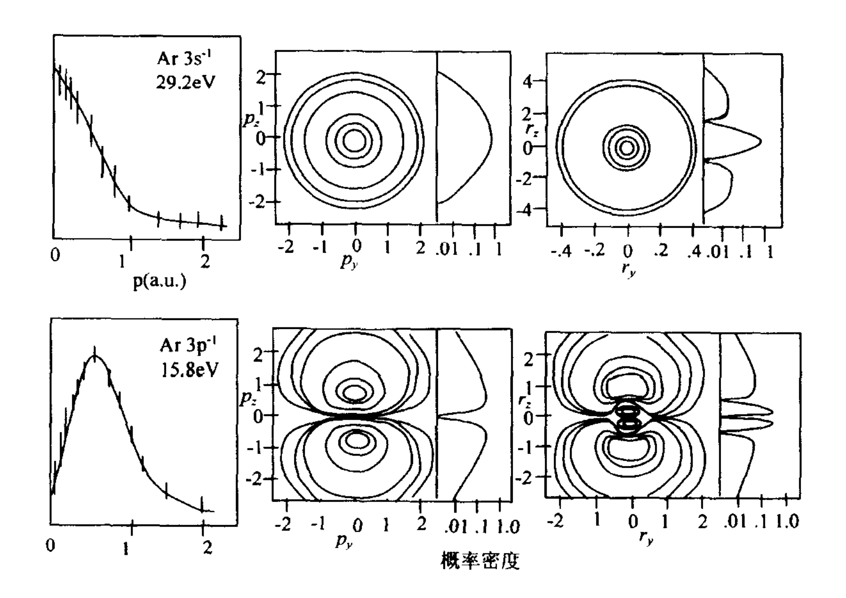


图 6.4.5 Ar 原子的 3s 和 3p 轨道的电子动量分布和动量与位置密度图

在化学中习惯于用位置空间，量子力学描述中动量分布由动量空间波函数绝对值平方给出，通过 Fourier 变换，可以得到位置空间密度，即位置空间波函数绝对值平方的分布。现在已经发展了一套电子动量谱波函数绘图技术[41]，测量了十多种原子和七十多种分子的电子动量谱。图 6.4.5 为 Ar 原子的 3s 和 3p 轨道的球平均动量分布和在 yz 平面的动量与位置密度图[51]，从图上可见，s 电子的波函数平方在动量空间随动量 $\boldsymbol{p}$ 增加而减小，而 p 电子的则随动量增加先增加后减少，如左边两个图。变换到位置空间，s 和 p 电子的波函数平方在位置空间随距原子核距离的增加也有相近的变化，如右边图所示。这反映了图 2.2.5 中 s 和 p 电子的径向波函数平方的变化。尽管如此，由于波函数具有基本的理论和实用意义，量子化学和物理中仍然需要精确的以及更多种原子分子的能壳分辨的动量与位置密度图。

原子分子内电子动量是三维取向，图中画出的动量密度不是三维立体分布，而是平面密度分布的等高线表示。这儿平面取 $p_x=0$ 的 yz 平面，等高线表示最大密度的百分之 0.2,0.4,0.6,0.8,2,4,6,8,20,40,60,80。右边图是密度表面在 z 方向的线投影，也为对数坐标。但在目前的实验条件下测到的电子动量分布是三维动量密度函数 $|\varphi_i(\boldsymbol{p})|^2$ 的球平均。密度表面线投影图使两者有一个直观的联系。这样，观测原子分子中电子轨道形状，这个在 20 年前令人神往的梦想，在电子动量谱学家的努力下已经变成了现实，并对量子化学理论的发展起了巨大推动作用。

(e,2e)电子动量谱学的另外进展是原子态高分辨电子动量谱和原子激发态和定向原子的电子动量谱实验。1989 年第一次直接测量到 Ar 原子态 3s 和 3p 组合初态 d 波关联造成的 $^2P^0$、$^2D^e$ 动量谱[52]。不过能量分辨仍不够好，约 1eV。如果能进一步减小到 500～50meV，将会给出更好的结果，特别是用在分子情况。1990 年测量到用 σ^+ 激光抽运 Na 原子从 $3^2S_{1/2}(F=2)$ 到 $3^2P_{3/2}(F'=3)$ 跃迁后的激发态的(e,2e)电子动量谱图[53]，激发原子在 $m_{F'}=3$ 态和轨道 $m_l=+1$ 态。除此之外，1994 年极化电子束的电子动量谱实验在共面不对称装置上也获得进展，用自旋极化度 0.24 的电子束测量了 Xe 原子的自旋分辨(e,2e)电离能谱[54]。另外，1995 年第一次测量到生物分子氨基酸的一种——甘氨酸(Glycine, NH_2CH_2COOH)的最高占有分子轨道(HOMO)的电子动量谱和相应的动量与位置密度图，如图 6.4.6 所示[55]。左图是球平均电子动量密度分布实验值(点)和几种理论值(实线)，右上图是位置空间的 xy 平面的电子密度分布的等高图，右下图是位置空间这一平面密度分布的立体图。

国际上电子动量谱学主要在澳大利亚、加拿大和美国做，他们用第一代不共面对称(e,2e)装置做了大量工作，九十年代又分别实现第二代一维测量，在中国的中国科学技术大学和清华大学以及日本也开展了电子动量谱学实验。德国、法国、美

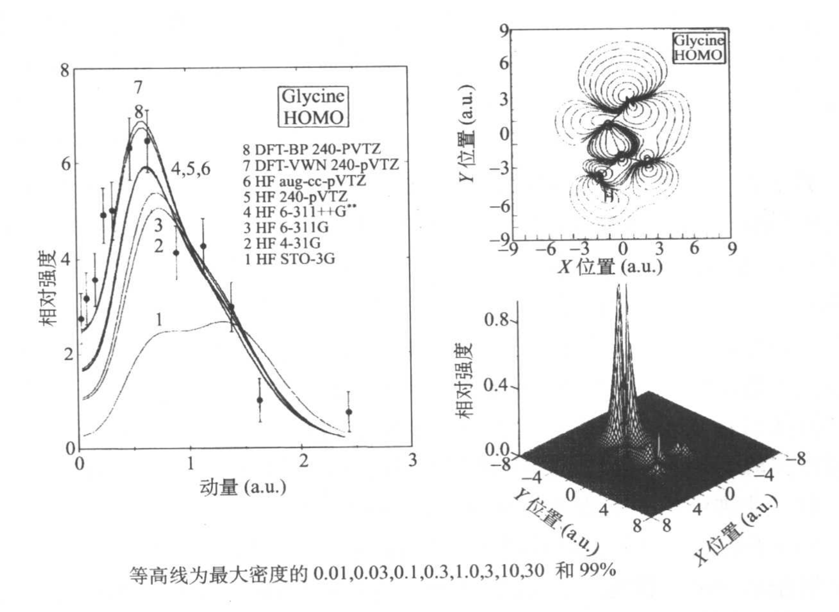


图 6.4.6 甘氨酸的 HOMO 轨道电子动量谱和位置密度图

国和意大利也建有不少(e,2e)甚至(e,3e)装置，测电离能谱、微分截面和电子动量谱。目前虽然文章已有了不少,但实验的能量分辨仍不够好,在 1.2～1.8eV 之间,相信随着新一代高探测效率和高能量分辨的二维位置灵敏(e,2e)装置,陆续建起将会给出更多更好的实验结果。

§6.5 固体的电子碰撞谱学

一、电子能量损失谱和电子衍射

从 20 世纪 60 年代末、70 年代初开始陆续有一些用电子碰撞方法研究固体(主要是金属)蒸汽原子的工作，使用的方法有光谱方法、电子能量损失谱方法和电子-光子符合方法等，测量的物理量有原子的激发能结构、激发截面、总截面、弹性和非弹性微分散射截面以及广义振子强度，很少有光学振子强度及内壳层激发的数据。另外,用(e,2e)动量谱仪也测量了 Na 蒸汽原子基态和激发态的电子动量谱。研究的金属原子主要是碱金属元素、碱土金属元素以及部分高 Z 金属元素的蒸汽原子。

以研究得最多的钠蒸汽原子为例,虽然从 1969 年开始测量了它的能量损失谱、总截面、弹性散射微分截面、$3^2S\rightarrow3^2P$ 非弹性散射微分截面。但是,电子入射能量局限在 150eV 以下,分辨率不高。1980 年能量分辨提高到 80meV[56],1992 年提

高到 50meV[57]。1991 年首次用 1keV 中能电子测量了弹性散射和 $3^2S \to 3^2P$ 和内壳层 $2p \to 3^2D$ 的非弹性散射微分截面和广义振子强度[58]。最近，我们刚刚用中能电子能损谱仪得到 $3^2S \to 4^2P$ 和 5^2P 的绝对光学振子强度的实验结果[59]。此外，用电子光子符合方法测了入射电子能量为 54.4eV 时的共振荧光发射分布；用激光束把钠原子激发到 $3^2P_{1/2}(F=3)$ 态研究了激发态的跃迁过程；研究了未极化电子与自旋极化的钠原子的碰撞激发过程[60]。特别是用激光在 GaAs 晶体上能产生强的极化电子束后，极化电子与极化靶的碰撞研究较多地开展起来。

现在来讨论电子与固体的作用[61]。电子碰撞电离过程已经在第一节讨论过，通常产生数量较多、能量较低的连续谱电离电子，但如在 § 1.2 中所讨论的在电离阈吸收边附近的近阈精细结构则能提供原子特征、化学环境甚至电子的态密度信息。弹性散射在电子与固体碰撞中是一个重要过程，反映在电子能量损失谱中为零能量损失峰，或在次级电子谱中是与入射电子能量相同的峰，在固体情况下又叫弹性衍射。非弹性散射有以下几种重要的过程：

(1) 声子激发。这是晶体中诸原子(或离子)的集体振动，会产生格波，声子是描述晶格振动中的简谐振子的能量量子。这种作用能量较小，约 10 至几十 meV 量级。各种不同的晶体以自己特有的声子激发，当晶体表面吸附原子分子后，它的声子激发峰的能量会移动，并出现新峰，这可以被用来研究固体表面及吸附质性质。如果电子能谱仪的能量分辨率足够好，声子激发峰可以从弹性峰中分离出来。对快电子来说，由于离子很重，在短的作用时间内很难改变位置，因而快电子-声子作用可以忽略，但对慢电子来说，这种作用却很重要。

(2) 等离子激元激发。这也是一种集体振荡，是电子气作为整体相对正离子实背景的等离子集体振荡，等离子振荡的量子叫等离子体激元(plasmon)，它的能量在 10eV 量级，如 Na 为 5.71eV，Si 为 16.4 ~ 16.9eV。对 1 ~ 10keV 入射电子，产生等离子激元而导致的能量损失峰是最重要的非弹性散射过程。

(3) 单电子的带内和带间激发。带内激发是一种自由载流子的光吸收，如在金属中的电子、半导体中导带的电子或价带的空穴在带内的跃迁，能量在 1eV 以下。而带间激发是发生在能带之间(如从价带到导带)的激发，它可以形成较普遍的自由的电子和空穴，也可以形成束缚的电子空穴对，即激子态，能量在 1 ~ 10eV，前者是能量连续的，后者是分立跃迁。

(4) 芯能级激发。固体的内壳层能级又叫芯能级，芯能级激发是固体内层电子被激发到外层激发态，激发能接近电离能，因而较大，视原子种类和芯能级在原子内的位置而定，在几十 eV 到几 keV，通常还会存在自旋-轨道耦合分裂，如图 1.2.5所示。

(5) 杂质能级激发。当然对于掺有少量杂质的半导体和绝缘晶体，还存在一些杂质原子形成的能级，有些杂质原子，如 Si 中的Ⅲ与Ⅴ族原子，受固体其他原子

和电子影响较大,在禁带中形成能量小很多的类氢能级,有些杂质原子如绝缘晶体中的过渡与稀土元素原子的 d 和 f 电子受其他原子影响较小,形成与杂质原子能级有密切关系的能量较大的紧束缚态能级。从这两种杂质能级基态可发生分立激发。

一般说快电子的弹性散射自由程较短,散射角较大,入射电子的运动方向改变主要由它决定,而能量减小则主要由非弹性散射的等离子激元激发和单电子激发决定。

低能(几十 eV 以下)高分辨(几至几十 meV)电子能量损失谱仪就是用上述前三种非弹性散射,特别是用声子散射过程以及吸附在表面的分子的振动激发测量电子经固体表面反射后的能量损失谱,在表面物理中已得到了很大应用,它是研究固体表面和吸附质原子分子的电子态和振动态以及固体表面结构的最重要工具之一,对研究表面原子化学键的键长与取向及吸附位置和状态有重要意义[62]。由于要测到声子谱和分子振动谱,能量分辨要求在 10meV 以下,通常电子束要经过单色器后作用到固体表面,反射电子被能量分析。现此种装置已有商品出售。

要进行固体本身性能的研究需要做透射实验,因而要用很高的电子入射能量、较好的能量分辨率和制备很薄的固体箔的技术。这是由于低能电子与原子分子的作用截面很大,通过物质的方向改变和电离损失值都很大,即使是很薄的金属膜也要遭受多次散射和电离而损失能量,使谱形畸变很大,给研究工作带来很大困难。例如,有人用碳膜实验研究电子散射角分布、电子速度最大值和分布随膜厚与入射能量的关系[63],结果表明,即使能量为 4800eV 的快电子的电离损失也较大,$\mathrm{d}E/\mathrm{d}x = 8.1\mathrm{eV/nm}$,电子的弹性散射平均自由程为 8nm,因此,主要是由非弹性散射造成的。即使是原子序数很小的碳膜,通过很薄的 35.5nm($7.0\mu\mathrm{g/cm^2}$)厚度也会遭受多次非弹性散射而损失很大能量(约 288eV),使能量分辨变得很差(约 198eV),角分布展宽,生成假峰。因此,要测量固体薄膜的电子能量损失谱需要用高能入射电子,这时电子的电离损失比 4800eV 的电子又要小一到二个数量级,多次散射的可能性变小。即使这样,能量损失谱的能量分辨仍然不容易做小。

通常用透射式扫描电子显微镜后接磁能量分析器做成透射式电子能量损失谱仪,或者与透射扫描电子显微镜联用。为了提高能量分辨率,入射电子能量在20~200keV 之间,并使用很小的膜孔,使分析器对样品半张角小于 0.6mrad,在 0°角测量,能量分辨可达到 1eV[64],好的能达到 0.25eV[65]。这已能分辨一般固体的等离子激元激发和价电子与内壳层芯电子的电子态激发所形成的峰,在 20 世纪 60 和 70 年代以来已进行了一些样品测量。

在表面物理中还用弹性散射电子的衍射现象[66],由于样品晶体点阵的规则排列,使入射电子的弹性散射波在一定方向相互加强,其他地方则减弱,这样就产生一束或几束衍射电子波。若 d 为晶体的晶面距离,λ 为电子束波长,θ 为入射电子

束与晶面夹角，n 为整数，则产生电子衍射的条件是满足 Bragg 方程

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{6.5.1}$$

与 X 射线衍射相比电子衍射有以下一些特点：

(1) 散射强度与原子序数 $Z^{4/3}$ 成正比，而 X 射线是与 Z^2 成正比，因此，电子衍射容易发现样品中轻元素原子。

(2) 电子弹性散射截面随散射角增大迅速减小，比 X 射线快得多，因此，电子衍射往往用小角衍射。

(3) 电子比 X 射线有更大的散射截面，因此，电子衍射强度比 X 射线大得多，可到 10^4 倍。

(4) 电子束穿透本领比 X 射线弱得多，因此，电子衍射通常用反射式，透射方式必须用很薄的样品。

有三种使用电子衍射的方法：高能电子衍射(HEED)、反射高能电子衍射(RHEED)和低能电子衍射(LEED)。通常使用 10～200keV 电子束作高能电子衍射，这个能量的电子束有较大的穿透深度，可对薄膜样品进行透射电子衍射研究。在透射电子显微镜中，可以观测薄膜样品的形貌和通过微区电子衍射研究样品的晶体结构。也可以用 3°～5°角电子束掠射样品表面，形成反射高能电子衍射，其入射深度一般小于 1nm，但样品长度应大于 5mm，对表面结构较为灵敏。反射高能电子衍射对样品表面平整度要求较高，随着分子束外延和原子或分子层外延技术的发展，越来越多的超高真空系统中用 RHEED 技术来监控高质量的人造超晶格材料的生长。

低能电子(10～600eV)和固体原子相互作用截面很大，散射自由程仅 2～5 个原子层，因此，从低能电子衍射得到的信息仅是晶体表面 1～5 层原子的结构信息，现在也有商品出售。它采用正面入射，$\theta = 90°$，衍射图样非常直观地显示样品表面二维结构信息。因此，LEED 是研究晶体表面结构的重要技术。

二、固体的电子动量谱

在固体的(e,2e)实验中，由于要测量动量低到 $q = 0$ 的完全分布，要求测量透射而不是动量转移较大的反射电子，靶必须是很薄($\approx$ 10nm)的箔，入射电子能量要很大，因而电子与靶经历的是单次作用，且在如此高能量下莫特散射截面很小，(e,2e)符合计数率比气体靶还低。由于对讯号本底比和样品晶体不被辐照损伤的要求，不能靠增大入射电子束流来提高讯号，相反要用很低的入射束流。最好是用截面较大的不对称几何条件和两维位置灵敏探测器，一维确定出射电子的不同天顶角，另一维确定能量。在高的能量和动量转移条件下，平面波冲量近似仍是好的近似，测量的(e,2e)微分截面正比于靶能带 α 的单电子的能量—动量密度

$\rho_a(\varepsilon_f, \boldsymbol{p})$，因而能用(e,2e)方法直接确定固体中能带内电子动量分布，从而可以确定固体系统的许多电性能[67]。

不过对(e,2e)实验，由于符合计数率低，早期的第一代装置不能用很小的膜孔，因而能量分辨率难于做小。在1972年作的那个碳膜实验的能量分辨约为90eV[46]。自那之后，能量分辨有很大改善。1984年用25keV入射电子和石墨碳膜得到6eV能量分辨[68]，已经能得到固体的两个价带动量密度分布。1994年Weigold等新建了一台固体(e,2e)电子动量谱仪[69]，它用不共面不对称几何条件，入射电子能量为20keV，散射电子和敲出电子的能量和散射角分别为 E_a = 18.8keV，$\theta_a = 14°$，$\phi_a = -18 \sim 18°$；$E_b = 1.2$keV，$\theta_b = 76°$，$\phi_b = \pi \pm 6°$。电子探测器分别为半球型和toroidal(回转椭球)型。真空度为 2×10^{-7} Pa，能量分辨已达1.3eV，动量分辨0.15a.u.，入射电子束流100nA，符合计数率达 $6s^{-1}$，一个样品测量要4到5天。图6.5.1是用这装置得到的非晶纳米碳膜(a)、非晶碳膜上蒸一层3nm厚硅膜(b)和碳膜加温退火后形成的多晶碳化硅(c)的价带电子的能量－动量密度分布[70]。这是用透射方法测的，要研究的表面放在出射一边，因为敲出电子的逃逸深度只有1到2nm。由图可以清楚地显示三种材料的能带色散情形，非晶C的动量较宽，能量较深；非晶Si动量较窄，束缚能较浅；而SiC中Si和C不等势造成的不对称隙清楚可见(在大约束缚能1.6eV、动量0.75a.u.处)。由此可见，固体的(e,2e)电子动量谱仪已经得到了长足的进步，能量分辨和统计性得到很大改善，已经开始开展非晶、乃至晶体的能带结构和芯能级动量分布的研究。[67]

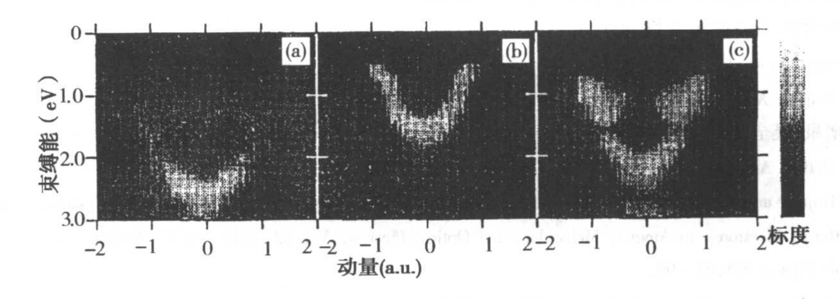


图6.5.1　固体非晶碳、非晶硅和多晶碳化硅的价带电子的能量-动量密度分布

尽管存在以上困难，但由于纳米材料的兴起，能量损失谱方法对它们的生成结构和性能的理解有很大的意义，进一步研究适合固体薄膜的具有较高能量分辨的电子能量损失谱仪和(e,2e)电子动量谱仪以及开展相应的物理研究工作是很有必要的。

参　考　文　献

[1] S. Datz et al.. Atomic Physics IV, Fundamental Measurements in Atomic collision Physics. Rev. Mod. Phys, 1999, 71:S226.

[2] 陆家和,陈长彦等.表面分析技术,第五章.北京:电子工业出版社,1988.
D. Briggs. X 射线与紫外光电子能谱,第二章.北京:北京大学出版社,1984.
刘世宏,王当憨,潘承璜.X射线光电子能谱分析,第一章.北京:科学出版社,1988.

[3] 徐克尊.快电子与原子分子碰撞实验.现代物理知识5,1993,1:33;2:12.

[4] 薛增泉,吴全德.电子发射与电子能谱.北京大学出版社,1993,p52~59.

[5] 凤任飞等.中国科学 A,1996,26:744.
S.L. Wu et al.. Phys. Rev. A,1995,51:4497.

[6] S. Daviel, C.E. Brion and A. P. Hitchock. Rev. Sci. Instrum,1984,55:182.

[7] C. Backx and M. J. Van der Wiel. J. Phys. B,1975,8:320.
F. Carnovale and C. E. Brion. Chem. Phys,1983,74:253.

[8] A. C. A. Souza, G. G. B. de Souza. Phys. Rev. A,1988,38:4488.
C. E. Bielschowsky et al.. Phys. Rew. A,1991,43:5975.

[9] G. P. Li et al.. Phys. Rev. A,1988,38:1240.
T. Sakai et al.. Phys. Rev. A,1991,43:1656.

[10] J. F. Ying et al.. Phys. Rev, A,1993,47:R5.
J. F. Ying and K. T. Leung. Phys. Rev,A,1996,53:1476.

[11] J. T. Francis et al.. Phys. Rev. A,1995,52:4665.
C. C. Turci et al.. Phys. Rev. A,1995,52:4678.

[12] 朱林繁.博士论文.合肥:中国科学技术大学,1999.

[13] 王映雪等.化学物理学报,2001,13:33.
Xiaojun Liu et al.. Rev. Sci. Instr,2001,72:3357~3361.

[14] D. Briggs. X 射线与紫外光电子能谱.北京:北京大学出版社,1984.

[15] 薛增泉,吴全德.电子发射与电子能谱.北京:北京大学出版社,1993.

[16] H. Bethe. Ann. Physik,1930,5:325; Z. Phys,1932,76:293.

[17] S. Trajmer and J. W. McConkey. Benchmark Measurements of Cross Sections for Electron Collisions: Analysis of Scattering Electrons, in Atomic, Molecular, and Optical Physics, Vol.33. Edit. by M. Inokuti. New York: Academic Press,1994,63~96.

[18] K. Z. Xu et al.. Physical Review A,1996,53:3081.

[19] G. P. Li et al.. Phys, Rev. A,1988,38:1240.

[20] S. Trajmar and I. Kanik. Elastic and Excitation Electron Collisions with Atoms, in Atomic and Molecular Processes in Fusion Edge Plasmas. Edit. by R. K. New York: Janev. Plenum Press,1995:31~58.

[21] Xing Shilin et al.. Physical Review A,1995,51:414.

[22] I. E. McCarthy and E. Weigold. Rep. Prog. Phys,1991,54:789.

[23] F. H. Read. Electron Impact Ionization, edited by G. Dunn and T. Mark. Springs, Berlin,1985:42.

[24] C. N. Yang. Phys. Rev, 1998,74:764.

[25] J. W. Cooper and R. N. Zare. J. Chem. Phys.1968,48:942.

[26] M. Inokuti. Rev. Mod. Physics,1971,43:297.

[27] 李家明.物理学报,1983,32:84.

田伯刚,李家明.物理学报,1984,33:1401.

M.J.Seaton,Reports on Progress in physics,1983,46:167.

[28] Z. P. Zhong, R. F. Feng et al.. Phys. Rev. A,1997,55:1799.

[29] W. F. Chan, G. Cooper and C. E. Brion. Phys. Rev. A,1991,44:186.

[30] W. F. Chan et al.. Chem. Physics,1993,170:81.

[31] E. N. Lassettre, A. Skerbele and M. A. Dillon. J. Cham. Phys,1969,50:1829.

钟志萍.博士论文.合肥:中国科学技术大学,1997.

[32] E. N. Lassettre. J. Chem. Phys,1965,43:4479.

[33] K. N. Klump and E. N. Lassettre. J. Chem. Phys,1978,68:886.

[34] M. Inokuti et al.. Phys. Rev. A,1981,23:95.

[35] E. N. Lassettre. Rad. Res.(Supp.),1959,1:530.

E. N. Lassettre et al.. J. Chem. Phys,1969,50:1829;1970,52:2797.

[36] M. J. Van der Wiel. Physica,1970,49:411.

[37] C. E. Brion and A. Hamett. Adv. Chem. Phys,1981,45:1.

[38] Y. Iida et al.. Chem. Physics,1986,105:211.

[39] W. F. Chan et al.. Phys. Rev. A,1991,44:186;A,1992,45:1420;A,1992,46:149.

[40] W. F. Chan et al.. Chen. Physics,1993,170:81.

徐克尊等.中国科学,A,1994,24:1115.

[41] I. E. McCarthy and E. Weigdd.(e,2e)Spectroscopy. Physics Reports,1976,27:275.

Wavefunction Mapping in Collision Experiments. Rep. Prong. Phys,1988,51:299;Electron Momentum Spectroscopy of Atoms and Molecules. Rep. Prog. Phys,1991,54:789;Electron Momentum Spectroscopy,Kluher Academic/Plenum publishess,New York,1999

M. A. Coplan et al..(2,2e) Spectroscopy. Rev. Mod. Phys.1994,66:985.

[42] A. O. Bawagan et al.. Chem. Phys, 1987,113:19.

[43] L. Avaldi et al.. J. Phys. B,1987,20:4163.

[44] U. Jr Amaldi et al.. Rev. Sci. Instrum,1969,40:1001.

[45] H. Erhardt et al.. Phys. Rev. Letters,1969,22:89.

[46] R. Camilloni et al.. Phys. Rev. Letters,,1972,29:618.

[47] E. Weigold et al.. Phys. Rev. Letters,1973,30:475.

[48] 吴兴举.中国科学技术大学博士论文,2005.

陈向军等.物理化学学报,1996,12:190.

S. X. Tian et al.. J. Phys. B,1998,31:2055.

[49] J. H. Moore et al.. Rev. Sci. Instrum,1978,49:463.

[50] B. R. Todd et al.. Rev. Sci. Instrum,1994,65:349.

[51] K. T. Leung and C. E. Brion. Chem. Physics,1983,82:87.

[52] I. E. Mccarthy et al.. Phys. Rev. A,1989,40:3041.

[53] Y. Zheng et al.. Phys. Rev. Lett,1990,64:1358.

[54] B. Granitza et al.. 6 th A,PPC,1994.

[55] Y.Zheng et al.. Science,1995,270:786.

[56] S. K. Srivastava and L. Vuskovic. J. Phys. B,1980,2:2633.

[57] B. Marinkovic et al.. J. Phys. B,1992,25:5179.

[58] C. E. Bielschowsky et al.. Phys. Rev. A,1991,43:5975.

[59] Zhang X. J. et al.. Chinese Phys. Lett,1999,16:882.

[60] 暨青.中国科学技术大学资料.1997.

[61] 吴自勤.电子、X光与固体的相互作用.物理,1979,8:440;532;1980,9:77.
莫党.固体光学.北京:高等教育出版社,1996.
黄昆原著,韩汝琦改编.固体物理学,第九、十一章.北京:高等教育出版社,1990.

[62] 陆家和,陈长彦.表面分析技术第十二章.北京:电子工业出版社,1988.
薛增泉,吴全德.电子发射与电子能谱.北京:北京大学出版社,1993,226~276.
王永瑞,邹骐,卢党吾.电子能量损失谱学及其在材料科学中的应用.物理,1994,23:30.

[63] S. Lencinas et al.. Phys. Rev. A,1990,41:1435.

[64] N. Swanson and C. J. Powell. Phys. Rev,1968,167:592.

[65] M. Isaacson. J. Chem. Phys,1972,56:1802.

[66] 薛增泉,吴全德.电子发射与电子能谱.北京:北京大学出版社,1993:245~265.

[67] M. Vos and I. E. McCarthy. Observing electron motion in solids. Rev. of Mod. Phys,1995,67:713.
(e,2e) Spectroscopy: from atoms to solids. J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,1995,74:15.

[68] A. L. Ritter et al.. Phys. Rev. Lett,1984,53:2054.

[69] P. Storer et al.. Rev. Sci. Instium,1994,65:2214.
M. Vos et al.. Phys. Rev. B,1997:1309.

[70] Y. Q. Cai et al.. Phys. Rev. B,1995,51:3449.

[71] P. Duffy, D. P. Chong et al.. Phys. Rev. A,1994,50:4707.

[72] 尤峻汉.无体物理中的辐射机制,第二章.北京:科学出版社,1983.

[73] U. Fano, A. R. P. Rau. Atomic Collisions and Spectra. Academic Press,1986.

[74] J. F. Williams and D. H. Yu. Phys. Rev. Lett,2004,93:073201.

第七章　其他一些重要研究手段

本章介绍当前原子分子物理实验研究中使用的除激光和同步辐射光谱方法以及电子碰撞方法之外的其他一些重要研究手段。主要是离子源、质谱仪、原子分子束磁共振、离子阱、激光冷却和激光阱、各种扫描探针显微镜。它们有的是古老的手段,但新近有了很大发展,有不少是最近二十年发展起来的,成为原子分子物理实验中很有用的研究手段。

§7.1　离　子　源

一、普通离子源[1]

这儿的离子源通常是指离子束源。离子源在原子分子物理中主要有两方面应用,一是作为炮弹,如利用现有的大量核物理低能加速器产生的离子束与原子分子或离子碰撞,研究它们的能级结构和动力学问题。这与前一章电子束技术有相似之处。比较起来离子束的优点是由于质量大,轫致辐射本底很小,缺点是需要比要分析的原子能级能量大很多的能量,因而能量分辨也差很多。这可以用能量守恒和动量守恒定律到简单的经典二体碰撞上推出,入射粒子的质量 M 和动能 E_0 与被碰撞的静止电子的质量 m 和获得的动能 E_a 之间有如下关系

$$E_0 = \frac{(m+M)^2}{4mM\cos^2\varphi}E_a \tag{7.1.1}$$

在入射粒子与原子作用情况下,可以近似假设 E_a 为原子的激发能或电离能 E 以便估算。散射角 $\varphi=0$ 时 E_0 最小。在入射电子情况下, $M=m$,最小的 $E_0\approx E$;在入射质子情况下, $M=1836m$,最小的 $E_0\approx 460E$。如激发能 $E=10.2\text{eV}$,则电子入射情况下只要 10.2eV 以上就行,质子入射情况下必需有 4.6keV 以上入射能量才能被用来研究非弹性碰撞问题,质量越重的入射粒子所需的能量越大,两者近似成正比关系。因此,这方面用的离子束主要是低能加速器。显然,比电子碰撞情况所需设备复杂得多,费用较高,且由于能量要高,能量分辨也就比电子能谱差很多。

当然利用离子束的固有性质也可以做一些电子束无法作的研究工作。如电荷交换作用

$$A^{q+} + B \rightarrow A^{(q-1)+} + B^+$$

再如,用重离子与重靶原子近距离碰撞(核反应)可形成超重原子。目前最重的已产生到 $Z=114$ 和 116;正式命名的到 $Z=110$,见附录Ⅱ。

离子源的第二方面应用是作为靶,如用激光束或电子束与离子束碰撞来研究离子的能级结构和动力学问题。这种情况要求离子源能量更低,束流很大,带电荷量在大的范围变化,现在已经研究成功多种专门的离子源,它们的能量不太高,但离子流很强,易于得到高 Z 高电荷态离子。研究它们与电子、原子、分子的碰撞在等离子体物理、受控聚变和 X 激光中有很大意义。

离子源除在研究碰撞问题中有用外,在下节讨论的质谱仪中,如果用来分析中性样品,需要能够把中性原子和分子电离后才能被电场或磁场用来分析,因此,在质谱仪的前级常常还有离子源部分。

对离子源最重要的要求有如下一些:

(1) 电离效率要高,这样只需要少量样品就可以进行分析,减少气体消耗。

(2) 有良好的引出聚焦系统,能尽量把离子流引出电离区,并聚焦到所要求到达的地方,形成足够强的离子束。

(3) 整个离子束所需要类型的离子占的百分比应尽可能大,剩余气体产生的本底离子以及上一次实验用的被吸附的剩余离子所形成的本底要尽可能小。

(4) 能量分辨要好,这根据实验的具体要求而定。

由上面讨论可知,通常的离子束源大致可分成两部分:产生并维持密集电离的放电室部分和引出与聚焦离子的电极系统部分。这两部分要求相互隔离,不发生干扰,即产生电离的电场、磁场或射频场不影响引出离子的运动和聚焦,而引出离子的电场不影响放电室的工作。离子源大致是按产生电离或等离子体的机制不同来进行分类的,主要有彭宁离子源和射频离子源。

彭宁源是在磁场中的放电离子源,图 7.1.1 是它的基本组成示意图。由处于负高压的灯丝阴极发射的电子被加速进入阳极放电室区,与待电离的气体原子碰

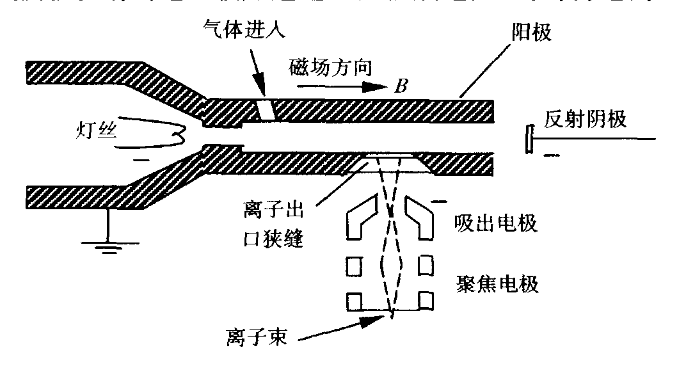


图 7.1.1 彭宁离子源示意图

撞而使其电离。为了提高电子的电离效率,在轴向方向加强磁场 B,使电子以螺旋线方式紧绕磁力线和电力线方向前进,直到撞击处于负电位的反射阴极,然后以螺旋线方式返回阴极,这样使电子通过的路程大大增加,从而大大增加与原子的碰撞机会,而在放电室区产生大量电离的等离子体。正离子在阳极管侧的狭缝被吸出电极引出,再被聚焦而形成离子束。

射频离子源用射频电磁场引起低气压气体放电而产生。它的放电室可以不用金属结构,而用硬玻璃或石英制成,外面套上螺旋线筒把射频功率输入产生射频场,使放电室内气体放电。为了提高电子的电离效率,也可以象彭宁源一样加一个轴向磁场把电子约束在放电室内。射频离子源的主要优点是能在低气压维持足够密集的等离子体,所需气体的流量可以小。

为了得到负离子束,通常采用溅射离子源。它先产生 Cs^+ 正离子束,聚焦成细束后轰击靶材料,溅射出该材料元素的负离子,然后被吸出电极引出并聚焦而成负离子束。

从离子源导出的离子的速度大小和方向并不一样,速度大小除了产生时的起伏之外,还有导出电源不稳定所产生的分散。早期使用的简单气体高压放电型和高频火花离子源的能量分辨很坏,可以达到 1000eV,而上面介绍的两种慢电子电离型离子源的能量分辨比较好,达到 0.2eV。不同速度大小和方向以及不同种类的离子可以用电场或磁场进行选择。

二、强流高电荷态离子源

在重离子加速器中,需要注入高电荷态离子作为炮弹,它们的核外电子相当部分甚至大部分被剥去,它们可以用来与原子分子碰撞,这需要很强的离子束流。另一方面,在作高电荷态离子靶的研究中也需要很强的离子束流。目前已经研制成功几种这类离子源,由于电子与原子碰撞能把能量几乎全部传给原子使其电离,传能效率非常高,因而都是使用电子束方法。主要有以下两种。

(1) 电子回旋共振源

电子回旋共振源 ECR(electron-cyclotron resonance)利用微波场使作回旋运动的电子被共振加速,电子与工作气体不断碰撞,发生多次电离,形成等离子体,它们被约束在磁场内以便其中的电子和离子有较长的寿命,从而有利于增加能量(由于电子寿命增加)和得到离子高电荷态(由于离子寿命增加),离子引出即可用作离子束或离子靶。ECR 源的电荷态可以达到 +10(对轻原子)至 +25(对重原子),在 15kV 引出电压下,N^{5+} 可达束流 5×10^{13} 粒子/秒。中国科学院兰州近代物理所已研制有多台 ECR 离子源。

(2) 电子束离子源和电子束离子阱[2]

电子束离子源 EBIS(electron bombardment ion source)用几百 keV 高能强流电子

束轰击原子或低电荷态离子而产生高电荷态离子,在一定的电磁场位形下,产生的离子被捕获在电子束中继续被电离,从而产生几到几十 keV 更高电荷态离子,引出形成离子束。这一方法比 ECR 源难做,但可以得到高得多的电荷态离子。EBIS 的改进型是电子束离子阱 EBIT(electron bombardment ion trap),如图 7.1.2。在 EBIT 中,电子束系统是由电子枪、引出电极和聚焦电极组成。直径小于 0.1mm、电流大于 100mA、能量最大可到 350keV 的强流电子束进入离子阱中,离子阱由中间很短的三个漂移管组成,外加超导磁场线圈。气态原子或低电荷态离子直接引入阱中,离子的捕获、加热和剥离主要发生在离子阱内,径向捕获和压缩靠强流电子束的空间电荷效应及强磁场的约束作用,轴向捕获由装置产生的静电势垒(漂移管 1 和 3 相对 2 为正电位)提供,低电荷态离子被阻挡在阱内往复运动,继续加热剥离,只有高电荷态离子具有更高能量才能通过势垒被引出。经过漂移管后被减速的电子被电子收集系统偏转收集。可以用 X 射线探测器在阱外直接观测阱区离子激发态跃迁,也可加离子抽取系统引出高电荷态离子束进行实验。目前在美国、德国和日本等已经有许多台这类离子源,有些高能量的还可以得到全剥离的铀离子 U^{+91}。在我国复旦大学一台具有电子束能量 200keV、电流 200mA、电子束半径 50μm、磁场强度 5T 已于 2005 年建成的 EBIT。

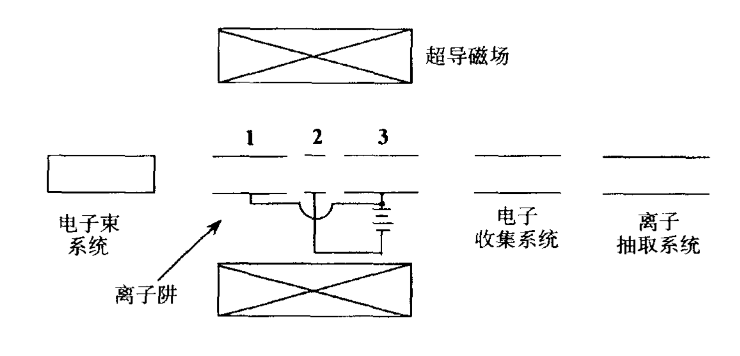


图 7.1.2　电子束离子阱工作原理

§7.2　质谱仪和原子分子束磁共振

在原子分子物理中,如何识别和分离不同种类的原子与分子以及同一种原子分子的不同能态是一个经常会遇到的问题。在这儿我们讨论的不是指统计的识别,例如用吸收光谱、发射光谱、电子能谱等前面叙述过的方法,通过测量原子分子产生的次级粒子或入射光子的吸收和电子能量损失谱来识别原子分子,这些方法虽然可以识别原子分子种类,但不能分离它们,往往是大量统计的结果,并不能把单个原子分子分离开来。在实际工作中,为了分离不同种类的原子与分子,常常使

用各种质谱仪；为了能识别和分离不同磁亚能态的原子与分子，常常使用原子分子束磁共振技术。下面介绍这两种技术。

一、质谱仪[3]

质谱仪又称质谱计。常用的质谱仪往往是先把原子分子电离，通过同时选择电离离子的能量和动量(或速度)而达到质量鉴别。这要用到偏转聚焦系统，这个系统利用电场或磁场使带电粒子束偏转，偏转量随入射粒子动量或能量而变化(称为空间色散作用)，同时偏转场又有聚焦作用，使有同一动量或能量而有不同入射方向的粒子聚焦到空间同一位置，从而达到识别和分离不同粒子的目的。

现在已经发展了多种质谱仪。在核物理和粒子物理中，带电粒子的能量较大，常用各种磁谱仪，这儿介绍的是在原子分子物理中常用的质谱仪，包括静电磁场质谱仪、四极质谱仪和飞行质谱仪。

静电磁场质谱仪首先用圆柱面静电分析器选择一定能量的粒子，如图 7.2.1

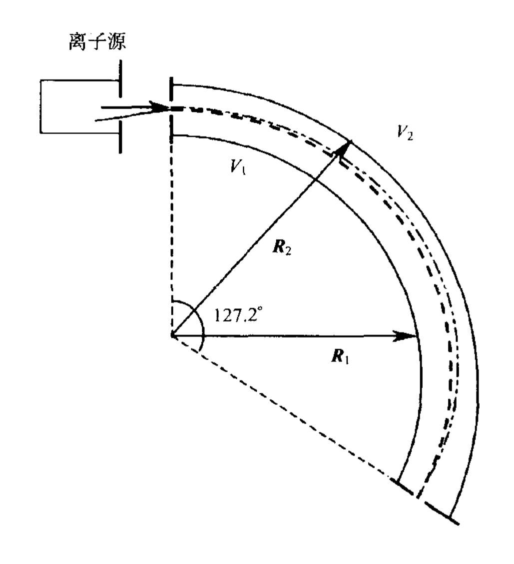


图 7.2.1 圆柱面静电分析器

所示。在电场方向指向圆心的圆柱面或指向球心的球面电容器的两极之间作圆周运动的带电粒子所受的电场力 εq 应等于向心力 Mv^2/R，ε 为电场强度，M、q 和 T 为带电粒子的质量、电荷和动能，R 为轨道半径，因而偏转半径

$$R=\frac{Mv^2}{\varepsilon q}=\frac{2T}{\varepsilon q} \tag{7.2.1}$$

正比于能量 T,通常质谱仪选择有固定半径的离子通过,因而就选择出具有确定能量的离子。圆柱面内电场强度 ε 由式(6.1.10)确定,代入式(7.2.1),通过中心轨道的离子满足关系

$$T = \frac{q(V_2 - V_1)}{2\ln(R_2/R_1)} \tag{7.2.2}$$

当分析器的内、外半径 R_1 和 R_2 固定,选择不同的电位 V_1 和 V_2 就可以选出一定能量 T 的离子,T 即通过能。这个静电场还有一维空间聚焦作用,从入射膜孔一点进入静电场内在纸平面内有一小角度分散的离子束经过 $\pi/\sqrt{2} = 127.2°$ 后可以会聚于一点。

仅仅用静电分析器只能分离一定能量的离子,由于 $T = Mv^2/2$,不同质量的离子,只要它们的能量相同,均被聚焦在一起而无法分辨。为此在用静电场选择能量后,常用一扇形聚焦磁场作为动量分析器选出一定动量(或速度)的离子。我们知道,以速度 v 垂直于均匀磁场 B 方向入射的带电粒子作圆周运动的条件是所受洛伦兹力 Bqv 等于向心力 Mv^2/R,因而

$$R = \frac{Mv}{Bq} = \frac{p}{Bq} \tag{7.2.3}$$

正比于动量 $p = Mv$。将 $v = (2T/M)^{1/2}$ 代入此式,就可得到分离出的粒子的质量为

$$M = \frac{BqR}{v} = \frac{B^2q^2R^2}{2T} = \frac{qB^2R^2\ln(R_2/R_1)}{V_2 - V_1} \tag{7.2.4}$$

注意,严格说质谱仪选择的是一定质荷比 M/q 的离子。

均匀磁场不仅对垂直磁场方向的平面内运动的带电粒子有动量选择作用,而且能把通过膜孔一点进入此平面但有一小角度分散的离子束经过 $\pi = 180°$ 后会聚于一点,即这种扇形磁场也有一维空间聚焦作用,不管扇形角 φ 的数值多大,聚焦角度都为 $\pi = 180°$,即出射点 M' 与入射点 M 和扇形心 O 在一直线上,如图7.2.2所示。显然,它比半圆磁场要节省许多磁铁。

还有一种质谱仪是使用交、直流电场的四极质谱仪[4],它所用的四极电场如图7.2.3所示,这是由相同的两对双曲线形电极构成,它们顶点之间的间隔均为 $2r_0$,之间加上交、直流电压 $V_0 + U_0\cos2\pi\nu t$。在电场作用下,离子在 z 方向不受力,在 x、y 方向上对于具有一定质荷比 M/q 的离子,只有当 U_0,V_0,ν 和 r_0 满足一定条件,才受到向弱电场区去即向 z 轴线的聚焦力,能沿 z 方向通过,不满足条件的其余的离子都被四极场发散掉。目前四极质谱仪在各种质谱仪中能得到最好的质量分辨。

在原子分子物理中常常碰到的是要鉴别电离或解离后(如光电离)所生成的各

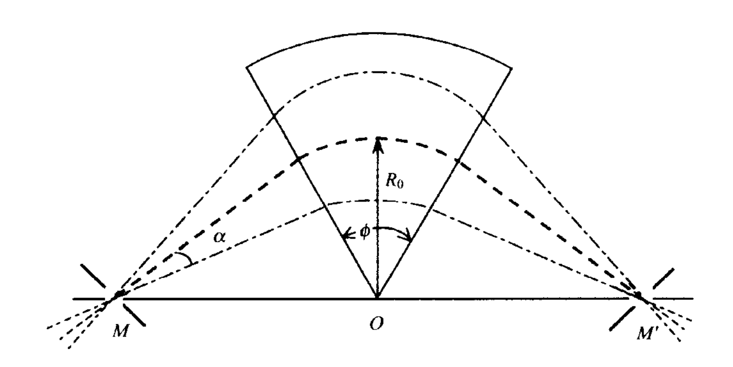


图 7.2.2 扇形磁场分析器

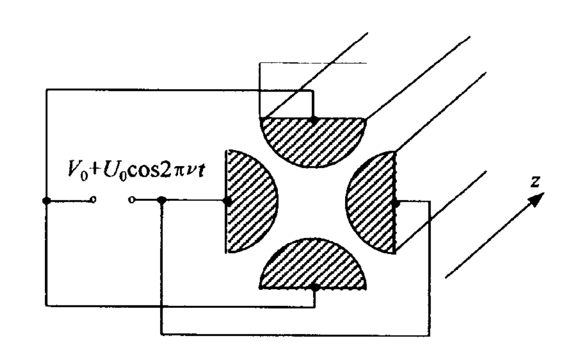


图 7.2.3 四极电场

种离子。在光电离情况下,忽略光子的微小动量,原子初始静止,动量为零,则电离电子动量与离子反冲动量相等($Mv = mv_e$),两边平方后得 $T_M = (m/M)T_e$。由此可见,由于离子质量远大于电子质量,动量守恒要求离子获得的反冲速度和动能很小,近似为 0,光子多余能量基本上给了电离电子作为它的动能。在加以一定电压 V 引出离子后,实际上各种单价离子都具有相同能量 qV,不用再加能量分析器了。当然,在光解离情况下,离子碎片会有一定动能,但是当引出电压较高和飞行距离较长时,各个单价离子仍可近似认为具有相同能量。这时,由于不同质荷比的粒子的速度不同,常常让离子在无电场的漂移管内通过足够长度 L 后,测量它们相对于产生时刻的到达时间 t 来分辨不同速度的粒子,从而近似地算得质量

$$M = \frac{2qVt^2}{L^2} \tag{7.2.5}$$

这种用飞行时间法达到质量分辨的方法称为飞行时间质谱仪,简称飞行质

谱[5]。如用时间-幅度变换器(TAC)配合幅度分析器则是一种多道测量,不用扫描就可得到不同质量谱,严格说是质荷比谱。起始时刻由短脉冲激光、同步辐射、或入射电子来确定。

在实际的飞行质谱仪中,为了减小引出场对作用区粒子的影响,常常把引出场分为两部分。前面是拉出场,所加电压 V_1 较小,场强较弱,离子通行长度 L_l 也较短。使电离或解离的离子尽快地被拉出作用区。后面是加速场区,所加电压 V_2 较大,离子通行长度 L_2 也较长,使离子获得较大的速度在后接的长为 L 的无场区漂移管内运动,最后被探测器(通常用微通道板)探测。可以证明,当 V_1、V_2 和 L_1、L_2 满足一定的关系时,可以达到空间聚焦条件,这时具有一定质荷比的离子,即使初始电离位置和初始动能有微小差别,也会具有相同的飞行时间。例如,选取 $V_1 = 128\text{V}$, $L_1 = 4\text{mm}$, $V_2 = 2048\text{V}$, $L_2 = 16\text{mm}$, $L = 455\text{mm}$,可以很容易做到质量分辨 100a.m.u.。更好的设计可以使质量分辨达到几百 a.m.u.,如要求几千 a.m.u.的质量分辨,就需要用更复杂的反射式飞行质谱仪了。

飞行时间质谱仪是一种简便而快速的分析仪器,它可同时分析质量范围很宽的样品,这是其他种类质谱仪做不到的。另外,它的收集效率很高,由于采用拉出场和加速场分离技术,可以对 4π 出射的离子收集效率达 100%。它的缺点是质量分辨不够好,但在反射式飞行质谱仪发展后,这一缺点也不重要了。它要求使用较复杂的快电子学符合技术,但现在这一技术已经变得较为普通,而不是很复杂了。因此,除了四极质谱仪以外,飞行时间质谱仪获得了越来越多的应用。

二、原子分子束磁共振[6]

能识别和分离不同的原子分子磁亚能态的最简单的装置是斯特恩-盖拉赫实验所用的不均匀二极磁铁,这就是所谓选态磁场。在斯特恩-盖拉赫实验中,原子束通过一维不均匀磁场时,那些在磁场方向上的磁矩分量具有不同数值的原子态会受到不同大小的偏转力作用从而分离开来。

现代选态磁场已不是当初简单的二极磁铁,而是性能更好的六极磁铁[7,8]。六极选态磁铁结构的截面如图 7.2.4 所示,6 个磁极的 N、S 极两两相间排列,磁感应线从 N 极走向相邻的两个 S 极,磁场强度 B 在径向是不均匀的,离轴线距离为 r 处的场强为

$$B(r) = B_0\left(\frac{r}{r_1}\right)^2 \tag{7.2.6}$$

r_1 为磁铁内径,显然越往中心场强越弱。磁场和磁场梯度 $\mathrm{d}B/\mathrm{d}r$ 都沿径向,分子受到的不均匀磁场的作用力沿 r 方向。

$$F_r = \mu_z \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}r} \tag{7.2.7}$$

μ_z 是分子磁矩在 z 方向即这儿的 r 方向分量。因此，当分子束从磁铁的一端沿轴线垂直于纸面射入，从另一端射出时，在磁铁极隙中，分子磁矩将沿 r 方向分裂为 $\pm m\mu_z$，那些磁矩方向与磁场方向平行的束分子(记为↑态)在此不均匀磁场作用下，要受到一个在纸平面内指向磁铁轴线(即径向)的磁力作用，即起聚焦作用；而那些磁矩方向与磁场方向反平行的束分子(记为↓态)要受到一个偏离磁铁轴线的磁力作用，即为散焦作用。因此分子束穿过六极磁铁以后，就得到一个聚焦的处于↑态的分子束。除用多极磁场外，多极电场如六极电场也有选态作用。

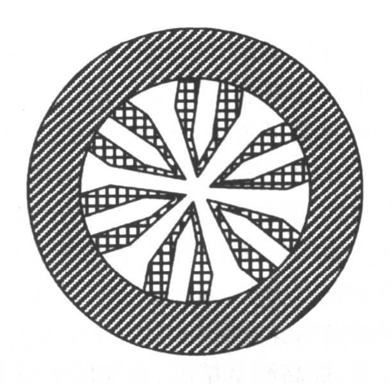


图 7.2.4 六极选态磁铁截面的结构

顺磁共振现象揭示原子分子在磁场中按磁量子数 m 分裂的能态之间，可以通过吸收能量为能级间隔的电磁波进行磁偶极跃迁这一共振吸收现象。分子束磁共振技术就是用选态磁场和磁共振装置组合而成的。这一方法特别适合在微波谱段和能量更小的射频谱段测量原子分子的精细和超精细craft裂、转动能级结构、电或磁偶极矩、朗德因子和兰姆移位等高精度测量。它是由拉比(I.I.Rabi)在 1938 年创立的。

一个典型的原子分子束磁共振装置如图 7.2.5 所示。加热的原子束从炉内出

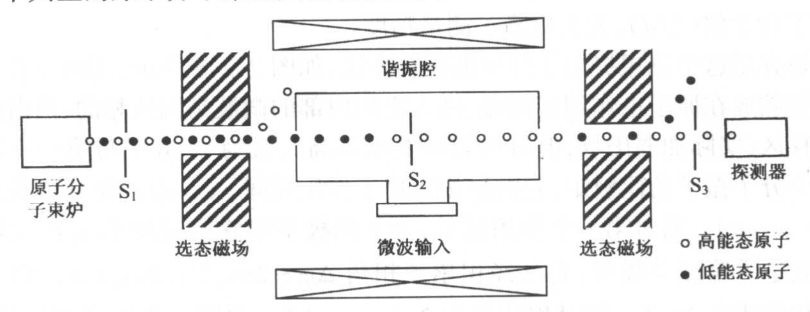


图 7.2.5 原子分子束磁共振测量原理

来被狭缝 S_1 准直后经过选态磁场，不同磁亚能态的原子有不同的偏转，因而分离开，使低能态原子进入谐振腔，高能态原子被散焦偏离。谐振腔处于均匀磁场内，有微波输入，微波频率可调，当调到与原子的跃迁频率一致时，处于低能态原子受到微波激励就会发生共振跃迁，使原子跃迁到所选择的高能态。如果频率不合适，不会发生跃迁，原子仍处于低能态。然后原子束再经过第二个选态磁场，使高能态的原子被聚焦经过狭缝 S_3 而选送到探测器，不是这种能态的原子，或频率不合适

仍处于低能态的原子被散焦不能进入探测器,从而测量到增强的信号。以微波频率 ν 为横坐标,信号强度为纵坐标得到的共振曲线的最大值处对应的频率 ν_0 即为原子跃迁频率。拉比由于创立分子束磁共振方法并用来测原子核磁矩,从而获得1944年诺贝尔物理学奖。测 g 因子和兰姆移位以及铯原子钟均用了此技术。

在原子钟高精度测量中,要求谱线宽度很窄,用常规的原子束磁共振方法出乎意料地遇到了困难。这是由于虽然原子的跃迁概率正比于 ν^3,在射频和微波场中跃迁概率特别小,以至于谱线的自然宽度特别小,但这时谱线的宽度已经主要不由自然宽度决定,而由原子穿过场的穿越时间增宽决定。在线宽一章已介绍,穿越时间增宽与穿越时间 $\Delta T = L/v$ 成反比,v 为原子通过作用区的平均速度。为了压缩线宽,提高测量精度,必须增大原子束经过的谐振腔的振荡场区长度 L。这是因为原子经过振荡场区的时间越长,跃迁概率就越大,穿越时间增宽就越小,因而谱线宽度就越窄。这隐含着要求在整个振荡场区所加的磁场均匀稳定。但实验表明,增加振荡场区长度后,很难保证磁场均匀,这样反而会使共振谱线变宽。此外,原子束的强度也大大减小。

为此,拉姆齐(N.F.Ramsey)一直在思考解决的方法,他在哈佛大学教物理光学课时,受迈克尔逊测量干涉仪的思想启发。那是1920年发明的,在望远镜前加几个反射镜使光成两路输入,若接受入射光的反射镜 M 和 M' 相距 L,经它们及后随的另两个镜反射后进入物镜,物镜前二狭缝距离为 d,不加反射镜的分辨率为 $\theta = 1.22\lambda/2d$,若 $L \gg d$,加反射镜后使来自星体的两束平行光发生干涉,则使分辨率减小了几十倍(L/d),大大提高了测量精度。

拉姆齐用这个思想提出了分离振荡场方法,如图7.2.6所示,用两个长度为 d 的短谐振腔放在原子束作用区两端,进入它们内部的微波是同位相的,两谐振腔之间是漂移区(实际加弱磁场,但对均匀性要求不高),长为 L,分子与第一个场作用产生各个分子振子的偶极矩,它的位相依赖于作用时间 $\tau(=d/v)$ 和分子跃迁的失调 $\Omega(=\nu_0-\nu)$。通过第一个作用区后,分子偶极子以它本征频率 ν_0 在无场区进动。当它进入第二个场时,它已经积累了相角 $\Delta\varphi = 2\pi\nu_0 T = 2\pi\nu_0 L/v$。同一时间 T 内场相位改变 $2\pi\nu T$。相对相位差为 $2\pi(\nu_0-\nu)T$。如第二个场具有振幅 $E_2 = E_0\cos2\pi\nu t$,则偶极子与它作用依赖于这个相对位移。因此,若设 N 个分子速度均

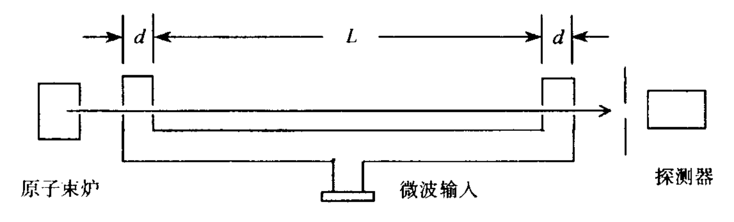


图7.2.6　分离振荡场结构

为v,则讯号强度 $S(\nu)=aNE_2^2\cos[2\pi(\nu_0-\nu)L/v]$,$a$ 为比例常数,依赖束和场的几何条件。图 7.2.7 给出拉姆齐计算的讯号随场频率 ν 变化的结果,显示的振荡图案叫拉姆齐条纹(fringes)。共振的总线形宽度由腔宽度 d 决定,而共振的窄中心峰宽度却由两腔距离 L 决定,分离振荡场的作用就跟振荡场充满整个作用区一样。因此,可以尽量增加漂移长度 L 以减小中心峰宽度,从而大大减小分辨率,提高测量精度。

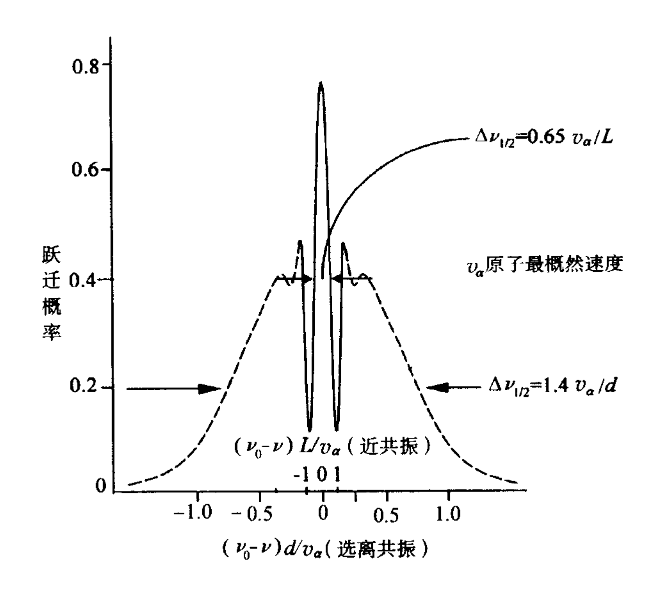


图 7.2.7 拉姆齐计算的分离振荡场共振曲线

分离振荡场方法为提高分子束磁共振法的测量精度开辟了新的途径,首先在美国国家标准局被实现,使^{133}Cs 超精细结构测量精度提高了一个量级,达 10^{-8}。之后,英国的埃森(L. Essen)进一步研究,做成第一台铯钟,1958 年得到 9.192631770(20)GHz,不确定度为 2×10^{-9},在 1967 年被正式用来确定时间基准"秒"。因而量子频标工作飞速发展,如第一章介绍。拉姆齐由于发明分离振荡场方法,以及提出和建造了氢原子钟的工作而获得 1989 年诺贝尔物理学奖。

§7.3 粒子囚禁技术

一、离子阱[8]

多年来,制备一种孤立原子或离子系统一直是物理学家梦寐以求的事情。在这种系统中,原子或离子处于静止状态,相互之间作用很小,甚至为零,且不受周围

环境影响，原子与辐射相互作用中的多普勒频移与增宽、碰撞频移与增宽以及穿越时间增宽均将减至很小甚至消失，原子或离子的跃迁谱线极窄。在这种系统中测量，可以获得精度极高的微观粒子特性数据，由此可对广义相对论及量子电动力学等物理学基本理论进行实验验证和对基本物理参数（例如，频率标准）进行精密测量。离子阱和激光阱就是这样的一种工具，离子阱可以囚禁带电的电子或离子，乃至单个电子与离子；离子阱与激光冷却结合，可以实现上述理想要求；激光阱可以冷却中性原子、分子和离子，也可以囚禁原子和分子。

所谓离子阱就是利用电场、磁场对带电粒子的作用，将带电粒子局域在一个很小的空间。最早出现的是彭宁（Penning）阱，它是在一个直流磁场内加上一个旋转双曲线形直流电场而形成的。后来发展了射频阱，即保罗（Paul）阱，它是在一个旋转双曲线形直流电场内加上一个射频场而形成的。

彭宁阱基本结构如图 7.3.1 所示。一个双曲面环状电极和两个上、下盖电极围成的区域是陷阱区，电极内表面均制成旋转双曲线形。当盖电极相对环电极有一直流电压 V_0 时，会产生一个阱深约为 $V_0/2$ 的势阱。因此，当一个质量为 m_0 的带正电的粒子的能量小于 $eV_0/2$ 时，就会在 z 轴方向受到阻挡而被囚禁。彭宁阱在 z 方向还加一个均匀磁场，则在 xy 平面内粒子也会受到约束而作回旋运动。这样带电粒子在彭宁阱中存在三种运动：

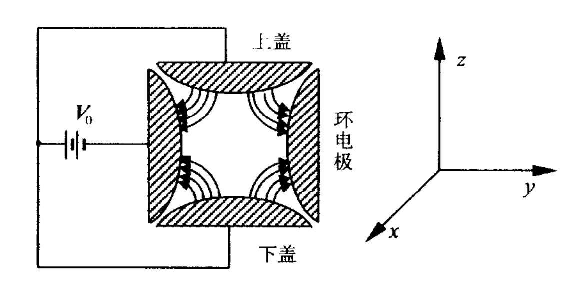


图 7.3.1　彭宁阱

(1) 在直流电压 V_0 形成的电势阱中沿 z 轴的简谐振动，若离子阱中心点距上、下盖和环电极的最小距离分别为 z_0 和 r_0，则有

$$\nu_z = \sqrt{\frac{eV_0}{\pi^2 m_0 d^2}}\ , \qquad d^2 = \frac{1}{2}\left(z_0^2 + \frac{r_0^2}{2}\right) \tag{7.3.1}$$

(2) 在直流磁场 B 作用下在垂直于磁场平面内的回旋加速圆周运动，有

$$\nu_c = \frac{eB}{2\pi m_0} \tag{7.3.2}$$

(3) 电场与磁场作用引起的对回旋运动的扰动——磁控管运动,使回旋中心轴偏离 z 轴很小方向,有

$$\nu_m \approx \frac{\nu_z^2}{2\nu_c} \tag{7.3.3}$$

三种运动的幅度和频率均相差很远。通常,轴向振荡的幅度最大,峰峰值可达0.1mm,频率在几十兆赫兹。磁控管运动直径约30μm,频率最小,仅几十千赫兹。而回旋运动的直径大约是60nm,频率最大,在几十吉赫兹。

彭宁阱需要磁场,磁场会带来附加效应。射频阱不需要加磁场,它是在五十年代末保罗发明的四极质谱计的工作原理基础上发展起来的,又叫保罗阱,这在上一节已讨论。射频阱实际上是三维四极谱仪,结构上类似图7.3.1所示彭宁阱,由一个双曲面环状电极加上、下两个回转双曲线形盖组成,只是不加磁场。像四极质谱仪一样,在环电极与盖电极之间除加一直流电压 V_0 外,还加一交流电压 $U_0\cos2\pi\nu t$。因此,只有具有某一确定范围 m/q 值的离子,其运动轨迹才有稳定解,在电极作用下趋向弱电场区域,被牢牢地囚禁在阱中心附近很小区域内。一般用电子碰撞中性原子使电离的方法直接在阱内产生离子。

射频阱内离子运动的稳定解可以用两个成分叠加成的周期性微运动来描述。一个成分是射频频率 ν_0,另一个是在 xy 平面内的频率 N 和在 z 方向的频率 $2N$ 的慢简谐运动。离子运动的 x 和 z 成分为

$$x(t) = x_0[1 + (b/4)\cos2\pi\nu_0 t]\cos2\pi Nt \tag{7.3.4}$$

$$z(t) = z_0\left[1 + 2\sqrt{\frac{N}{\nu_0}}\cos2\pi\nu_0 t\right]\cos4\pi Nt \tag{7.3.5}$$

由傅里叶分析知道频谱含有基频 ν_0 和谐振频率 $n\nu_0$ 以及边频带 $n\nu_0 \pm mN$。

对彭宁阱和射频阱内的真空要求较高,应在 10^{-7} Pa 以上。真空越高,离子被囚禁的时间越长。在实际建造时,由于双曲线形不好加工,常常用圆柱形网状电极作环电极,上、下盖板是平面形,这样对中心附近电场形状影响并不大,而且又利于抽真空和更换。

现在讨论测量电子的 g 因子的实验,它利用彭宁阱。用量子力学计算低温下电子在阱中的三种运动,得到的电子能量为

$$\frac{W}{h} = m\nu_s + \left(n + \frac{1}{2}\right)\nu'_c + \left(k + \frac{1}{2}\right)\nu_z - \left(q + \frac{1}{2}\right)\nu_m \tag{7.3.6}$$

其中,$\nu'_c = \nu_c - \nu_m$,m、n、k、q 分别为自旋、回旋加速、轴向运动和磁控管运动的量子数。$m = \pm 1/2$,n、k、$q = 0,1,2,\cdots$。在电子环境温度低到4K时,主要布居在最低的4个 n 值上,图7.3.2给出这样的一个能级例子。

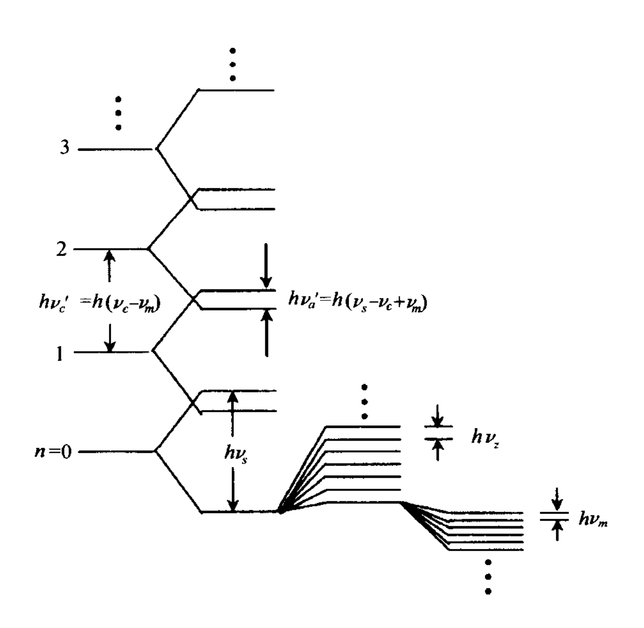


图 7.3.2 彭宁阱中最低的能级

$$h\nu'_c = h(\nu_c - \nu_m) = W(n, m) - W(n-1, m),$$

$$h\nu_s = W(n, 1/2) - W(n, -1/2),$$

$$h\nu'_a = h(\nu_s - \nu'_c) = h(\nu_s - \nu_c + \nu_m)$$

$$= W(n-1, 1/2) - W(n, -1/2)。$$

具体测量装置如图 7.3.3。磁场由超导线圈产生,电场由9.2V直流标准电池供给。下电极接入频率为 60MHz 的轴向射频驱动电压,回旋加速驱动功率是由8.6GHz 微波经波导管和二极管整流而产生的 51GHz 谐波向离子阱输送的,上电极连到高阻共振电路,检测感生信号作为输出。在环电极的中部加一 镍圈,由于镍的磁化,磁场产生微弱的不均匀性,形成'磁瓶'。它会促使电子自旋反转,并引起斯特恩 - 盖拉赫效应,对电子的轴向振荡产生一附加的恢复力,从而增加轴向振荡频率,使输出的轴向振荡频率与输入的轴向驱动频率有一位移

$$\delta\nu_z = [m + n + 1/2 + (\nu_m/\nu_c)q]\delta$$

其中 $\delta \cong \mu_B \beta / 2\pi^2 m_0 \nu_z \cong 1\text{Hz}$, $\beta = v/c$。这位移与上述各种运动的变化有关,测量 $\delta\nu_z$ 的变化可以观测自旋跃迁和回旋加速跃迁。因此,通过改变微波输入频率和轴向驱动频率就可以测量出 ν'_c 和 ν'_a。由于在磁场下电子自旋磁矩引起的能级分裂

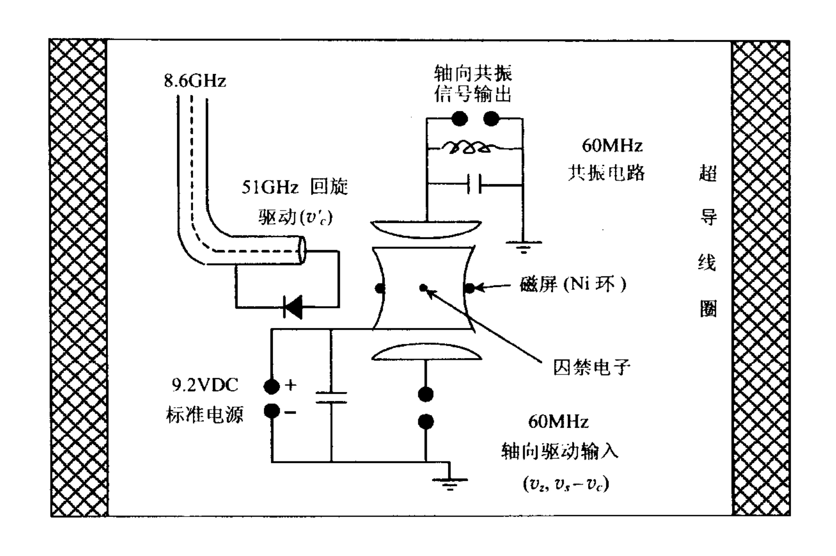


图 7.3.3 测量 g 因子的彭宁阱

$E_s = h\nu_s = mg_e\mu_B B = mg_e \dfrac{he}{4\pi m_0}B$,即电子自旋运动频率 $\nu_s = mg_e \dfrac{eB}{4\pi m_0}$, $m = \pm\dfrac{1}{2}$,由式(7.3.2)可以求出自由电子的 g 因子 g_e:

$$\frac{g_e}{2} = \frac{\nu_s}{\nu_c} = \frac{\nu'_c + \nu'_a}{\nu'_c + \nu_m} \tag{7.3.7}$$

单个的囚禁电子是这样得到的,让一束电子从热丝或场致发射点发出,注入陷阱。它们在射频电压驱动下作往复的轴向运动,使感生的信号电压较大。由于热运动的起伏,个别电子获得较大能量后会逃出陷阱而使信号电压下降一些,随着电子一个一个消失,信号电压逐步下降,直到剩下最后一个电子,立即降低轴向驱动电压,使这个电子长期囚禁在陷阱内,甚至可以几星期而不消失。

现在最精密的 g 因子测量数据来自美国西雅图华盛顿大学的德默尔特领导的地球素实验小组。他们用上述离子阱和磁共振方法,不断改进技术,改善 g 因子的测量结果,使测量精度提高几个数量级,1987 年得到的电子和正电子的 a 值($a = g/2-1$)为

$$a_e(\text{实}) = 1159652188.4(4.3)\times 10^{-12}$$

$$a_{e+}(\text{实}) = 1159652187.9(4.3)\times 10^{-12}$$

$$a_e(\text{理}) = 1159652232(31)\times 10^{-12}$$

$(g_e(\text{理}) - g_e(\text{实}))/g_e(\text{实}) = 1 \times 10^{-10}$ = 百亿分之一。世界上有人口 60 亿,要求误差不到 1 个人,社会学统计是绝对做不到的。$(g_e - g_{e+})/g_e = 1 \times 10^{-12}$是如此精确,不仅验证了量子电动力学,而且也证实了 CPT 理论。

用这一方法在 1986 年测得 $m_p/m_e = 1836.152701(37)$,不准确度为 2×10^{-8}。在 1990 年也测出质子与反质子的质量差小于 4×10^{-8},即 $m_{\bar{p}}/m_p = 0.999999977(42)$。为了表彰德默尔特(H.G.Dehmelt)和保罗(W.Paul)在发明电磁阱,囚禁电子、正电子、离子等,并用来在原子基本常数和光谱学的高精度测量中作出杰出贡献,1989 年诺贝尔物理学奖的一半授给了他们。

二、激光冷却[9~13]

囚禁在阱中的离子或原子分子并非完全静止,存在热运动。实际上这种热运动的速度还很大,例如,室温下氢分子速度为 1100m/s,即使在 3K(-270℃)低温下,速度仍有 110m/s。要使速度达到1.1cm/s,要求温度为 30nK。冷却除了减小运动速度之外,还有另一重要意义,就是减小运动速度的分散,即使速度分布变窄,从而可以减小谱线的多普勒增宽、碰撞增宽和其他增宽效应。一般的降低温度冷却方法,容易使原子或离子在低温下凝结于器壁成液体或固体,原子间出现强烈的相互作用,即使不凝结的气体也不能得到很低速度。近十几年来发展的激光冷却是一种巧妙而有效的方法,它不仅能减小原子分子的动能,使它们的速度减小到甚至零,还能使它们保持相对独立,而且可以减小它的无序度。现在激光冷却已经发展到能对中性原子分子进行减速、准直、反射、聚焦和捕陷,出现一门原子光学。

V.S.Letohov 早在 1968 年就提出了用激光驻波来集中和引导原子的设想。到 1975 年,T.Hansch 和 A.Schawlow 以及D.Wine和 H.Dehmelt 各自独立地提出用两束互相对射的共振激光束冷却原子和离子的方案。Ashkin 等在 1978 年从实验上用激光光压梯度力聚焦了原子,Balykin 等人在 1979 年在钠原子束上实现了激光减速。现在,在一维方向上可以把原子速度减到零甚至负速度。到 1985 年,朱棣文等在能够三维减速的激光原子阱中得到了钠原子冷却温度 240μK。现在实现的最低温度是铯原子的 2.8nK。

激光冷却原子的物理机制有多种,最基本的一种思想是利用激光的辐射压力阻尼原子的热运动,使原子的温度降低。原子所受的力来自光束中光子与原子间线性动量共振交换。这种冷却机制叫多普勒冷却,可以用处于弱激光场或驻波场中的二能级原子模型来说明。

如果一个速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的原子吸收一个能量为 $h\nu_{ik}$ 的光子从能级 i 跃迁到 k,则吸收前后的动量守恒和能量守恒关系为

$$\boldsymbol{p}_k = \boldsymbol{p}_i + \hbar \boldsymbol{k} \tag{7.3.8}$$

$$h\nu_{ik}=\sqrt{p_k^2c^2+(Mc^2+E_k)^2}-\sqrt{p_i^2c^2+(Mc^2+E_i)^2} \tag{7.3.9}$$

其中,$\boldsymbol{p}$ 和 M 是原子的动量和静止质量,$\boldsymbol{k}$ 是光子波矢。原子的静止能量除静止质量项外,还要考虑原子所处能态的能量,即形成此原子态的结合能 E_k 和 E_i。能量公式按$(1/c)^n$ 展开取一级近似

$$\nu_{ik}=\nu_0+\frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_i}{2\pi}+\frac{h\nu_0^2}{2Mc^2} \tag{7.3.10}$$

第一项表示静止原子忽略反冲的吸收频率 $\nu_0=(E_k-E_i)/h$,第二项是运动原子吸收的线性多普勒频移(一次多普勒效应),第三项相应原子的反冲能量。

处于激发态 k 的原子发射光子的相应关系为

$$\boldsymbol{p}_i=\boldsymbol{p}_k-\hbar\boldsymbol{k}' \tag{7.3.11}$$

$$\nu_{ki}=\nu_0+\frac{\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{v}_k}{2\pi}-\frac{h\nu_0^2}{2Mc^2} \tag{7.3.12}$$

共振吸收光子和发射光子的能量差即原子在吸收和发射一个光子后的动能变化为

$$h\nu_{ik}-h\nu_{ki}=\frac{h^2\nu_0^2}{Mc^2}+\frac{h}{2\pi}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}_i-\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{v}_k) \tag{7.3.13}$$

现在来讨论激光冷却原子情况,假设原子以较大速度向着激光发射方向运动,原子吸收一个光子从下能级跃迁至上能级并获得动量 $\hbar\boldsymbol{k}$,然后自发辐射放出一个光子回到下能级并获得动量 $\hbar\boldsymbol{k}'$。由于自发辐射是各向同性的,而在激光束作用下,原子吸收的光子总沿一个对着原子运动的方向,则经过 n 次吸收 - 自发辐射的循环之后,各个 $\hbar\boldsymbol{k}'$相互抵消,各个 $\hbar\boldsymbol{k}$ 相加,原子平均会净减动量 $n\hbar|\boldsymbol{k}|$,速度变化 $\Delta v=n\hbar|\boldsymbol{k}|/M$。如果激光是行波场(单方向运动的平面波),如上所述,原子经历一次吸收会受到沿激光传播方向的平均压力,

$$\boldsymbol{F}=M\frac{\Delta\boldsymbol{v}}{\Delta T}\approx\frac{\hbar\boldsymbol{k}}{\tau_k} \tag{7.3.14}$$

τ_k是原子的激发态寿命。因此,用一束激光对着原子束运动方向照射就会达到减速原子的目的。

例如,Na 原子吸收一个能量为$h\nu\approx2.1\text{eV}$ 的光子发生跃迁$3^2S_{1/2}\to3^2P_{3/2}$后给出 $\Delta v=3\text{cm/s}$。为了使 Na 从温度为 500K 时的初始热速度 $v=600\text{m/s}$ 减少到 20m/s(相应于 $T=0.6\text{K}$),要求有 $n=2\times10^4$次吸收 - 发射循环。由于自发辐射寿命 $\tau_k=16\text{ns}$,最少的冷却时间 $T=n\times2\tau_k\approx600\mu\text{s}$。由此加速度 $a=-10^6\text{m/s}^2$,它是重力加速度 $g=9.8\text{m/s}^2$的 10^5倍。在 T 时间内原子通过距离 $x=vT/2=18\text{cm}$,在这个减速

路径中它必须永远保持在激光束内。此外,由式(7.3.10),原子吸收一个光子发生共振跃迁所需的激光频率 ν_{ik} 相对共振频率 ν_0 的相对移动主要由第二项决定,在上述 600m/s 热速度下大致是 2×10^{-6},速度小时更小,在通常的激光器频宽之内,可以发生多次吸收过程。

但是行波场只能减速那些对着激光方向运动的原子,同向运动的原子反而会被加速。驻波场情况就不一样,它是由两个相向传播的行波场构成。在驻波场情况,如果原子是静止的,则两个行波场作用于原子上的力大小相等,方向相反,作用在原子上的合力为零。但当原子以速度 v 沿驻波场运动时,它吸收的相向传播的二束激光会受到相反的多普勒频移: $\pm kv/2\pi$。当所用激光频率 ν_L 稍低于原子共振频率 ν_A(称为负失谐或光场红失谐)时,相对原子运动方向传播的光的频率有多普勒增加,接近于共振条件,而顺着原子运动方向传播的光偏离共振条件,因而前一种光容易发生共振吸收,施加于原子的辐射力比后一种强,运动原子受到一个纯粹的阻尼力 F,它的作用方向正好与原子的运动方向相反。同样,相反运动的原子共振吸收后一种光也受到阻尼力。因此,只要原子沿驻波场方向运动,不管它是那个方向,在负失谐情况下都会受到阻尼力,这就是多普勒冷却过程。阻尼力可表示成

$$F = -\alpha v \tag{7.3.15}$$

α 是阻尼系数

$$\alpha = \hbar k^2 \frac{(-\delta)\Omega\nu_R^2}{(\delta^2 + \Omega^2/4)^2} \tag{7.3.16}$$

$\delta = \nu_L - \nu_A$ 是激光频率 ν_L 相对于原子激发共振频率 ν_A 的失谐量,δ 为负值即为负失谐,$\nu_\Gamma = \Gamma/\hbar$,$\Gamma$ 是原子激发态的自然线宽,k 是波矢,ν_R 是共振拉比(Rabi)频率,ν_R^2 与行波场的光强成正比。因此,原子受激光场的作用力随光强增加而增加。这也可以理解,因为这个力是原子多次吸收光子动量和发射光子动量过程的平均。

仔细分析可见,原子吸收一个光子获得的动量是在光波传播方向,而自发辐射一个光子获得的动量在时间上和方向上均是随机的,因而导致原子运动的动量起伏,使原子动量分布宽度 Δp 加宽,这又相当于一个激光加热过程,加热率也与激光强度成正比。当冷却速率与加热速率达到平衡时,原子达到平衡温度,可以证明,当负失谐量等于原子共振谱线的半宽度时,有最低温度

$$kT_D = \frac{\Gamma}{2} \tag{7.3.17}$$

k 是玻尔兹曼常量。T_D 由原子谱线的自然线宽或共振能级的自然宽度 Γ 决定,称为多普勒极限温度。钠(^{23}Na)的 $T_D = 240\mu K$,铯(^{133}Cs)的 $T_D = 125\mu K$,氦(^4He)的 $T_D = 23\mu K$。

由此可见,用激光束对着原子束运动方向照射可以实现原子束减速。图 7.3.4 清楚地给出当用激光束对着 Na 原子束运动方向照射时,Na 原子束的平均速度从 840m/s 减速至 210m/s。不仅平均速度减小,而且速度分布也大大变窄。

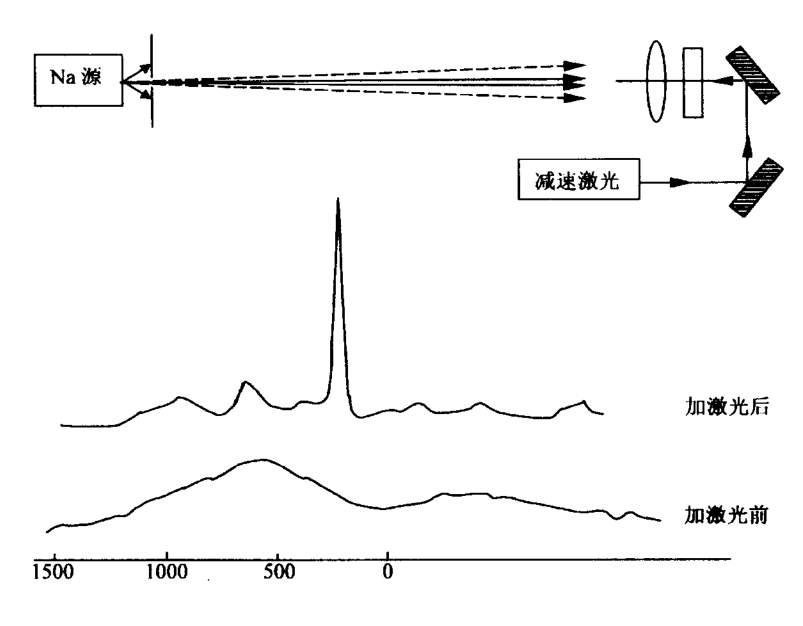


图 7.3.4 激光减速

上述激光减速原子束方法不能得到很窄的原子束,相反在减速途径上原子束会不断扩大。这是因为从束源发出的原子束总有原始发散角,因而束截面随路径增长而增大;此外减速过程存在横向加热现象,这是由于各向同性的自发辐射动量变化统计平均虽然为零,但每次具体发射时原子是有动量变化的,它的横向分量无规则地不断积累,导致原子有一平均横向速度 $\bar{v}_\perp \approx \sqrt{n}\Delta v$。$n$ 为吸收和发射光子次数,Δv 为每次引起的原子速度变化。因此,即使把原子束的纵向速度降为零,横向速度反而很可观,使原子束展宽,如图 7.3.4 中虚线所示。

激光也可以用来实现原子束的准直,也就是使原子束横向分布变窄。例如,使一对对射光形成的驻波激光束垂直照射原子束可以在一个方向压缩原子束宽度,甚至可以使原子束宽度压缩到远小于原始发散宽度,从而实现原子束准直。

激光束纵向冷却横向加热效应不可能使原子速度减到零。如果将纵向和横向减速结合起来,在 x、y、z 三个方向上都加上对射的六束激光,则可以将原子减速并囚禁于三束驻波光的交会处。在这个地方,多普勒冷却造成的三维阻尼力不仅

使原子冷却，而且由于原子往任何方向运动都会受到阻尼力，因而对原子运动产生黏滞性约束，被称为光学黏团(optical molasses)。不过由于自发辐射光子的动量方向无规则，原子动量也存在无规则的涨落，均方根值不为零，并不能达到绝对零度，如前所述存在多普勒极限温度。这时原子在小区域里作类似布朗运动那样的无规则运动，从一处扩散到另一处。但在光学黏团内由于原子和光子不断吸收和发射，交换动量，原子在各方向都受到约束力，无法逃脱，原子之间处于互相胶着状态，就像一团糖浆一样。

1985 年朱棣文小组的实验用三维激光冷却达到了钠的多普勒极限温度 240μK，但 1987 年菲利普斯(W. D. Phillips)小组重复做的实验发现激光冷却的温度大大突破上述多普勒极限，钠原子黏团温度达到 40μK。这说明除了多普勒冷却机制外，还存在一些新的冷却机制。实际上，原子不是简单的二能级系统，原子基态存在简并子能级，因而导致冷却机制复杂化，从而能得到更低的冷却温度。这首先被 C.C.塔努吉(Tannoudji)和朱棣文认识到，他们提出了“激光偏振梯度冷却机制”，由于在 6 束激光交汇的光学黏团处，两两对射的激光的偏振态不同，光的偏振状态已不是整齐有序，而是随位置有变化，具有“偏振梯度”；此外，由于碱金属原子并非简单的二能级系统，基态存在超精细能级分裂和塞曼分裂，激光泵浦机制给出在一定的偏振光作用下，由于磁量子数选择定则的限制，原子被激发和退激发后会自动集中到基态的某一子能级上，这种现象称为光抽运，它与激光偏振有关；再有，由于交流斯塔克效应，光的作用导致原子基态子能级的移动，即光频移，光频移量与光强、偏振和振子强度有关。如果选择激光偏振使原子倾向于落到能量低的子能级，则随原子在偏振梯度激光场中移动，它所感受到的光场偏振变化就意味它在光场中势能有所增加，而这只能靠降低它的动能而减速冷却。之后原子又在光抽运作用下激发而落到那个低能态，在以后的移动中又进一步丢失动能。如此往复，原子一次次在光势能场中爬坡、激发、下落到低能态，动能逐渐损失，使已经多普勒冷却的原子进一步冷却，其极限温度与激光强度和频率失调量有关。与多普勒冷却机制一样，偏振梯度冷却机制的极限温度 T_p 决定于加热速率与冷却速率的平衡，经推导近似有

$$kT_p \cong \frac{h\nu_R^2}{\delta} \tag{7.3.18}$$

它不是一个常量，光强越小，失谐量越大，极限温度越低。目前已达到几十倍于由吸收和发射一个光子所带的反冲动量相对应的最低反冲温度，即由式(7.3.13)确定的值

$$kT_R = \frac{(h\nu_0)^2}{Mc^2} \tag{7.3.19}$$

这个最低温度 T_R 称为反冲极限温度，钠原子为 2.4μK，铯原子为 0.2μK，氦原子为 4μK。当然还有其他一些机制：磁感应冷却机制、速度选择相干态布居数捕陷机制等。现在已经实现了在三维冷却装置中把铯的温度降到 2.8nK，氦降到 180nK，远小于反冲极限温度。

三、激光阱和原子阱[10]

利用三束相互垂直并交会的驻波激光形成的光学黏团还不是激光阱，因为在光学黏团中原子受到的是与速度方向相反的阻滞力，而不是取决于空间位置的恢复力，原子由于扩散运动还能跑出去。真正的激光阱除具有激光冷却机制外（原子受到的是与速度方向相反的阻滞力），还要形成激光势能区（原子要受到空间位置的恢复力），如倒抛物面势能区，在该区域内部某处原子的势能最小，原子离开势能极小处总会受到迫使它返回的恢复力，从而能把原子囚禁住。激光阱用于囚禁原子时又叫原子阱。由于实际的原子阱的阱深都较浅，只能捕陷热速度较低的原子，常常需要将原子预先冷却，使势阱埋于黏团中，动能小于一定值的原子就被捕陷于势阱中。

激光势阱的形成是利用激光对原子的偶极力。中性原子没有永久电偶极矩，由于在激光场作用下原子会产生极化，即产生感应电偶极矩，称为交流 stark 效应，另外有些原子带有磁矩，因此激光对原子会产生电偶极力或磁偶极力。这种力对原子是吸引还是排斥取决于激光频率是低于（负失谐）还是高于（正失谐）原子共振频率，如式(7.3.15)和式(7.3.16)所示。在负失谐情况下，原子被吸引到光强最强处，也即原子在光场中势能最低处，这就形成了激光阱。现在已做成三维激光阱，阱深最深的一种是磁光阱(magneto-optical trap, MOT)或称为塞曼频移自发辐射力光学阱，它除了用激光场对原子的电偶极矩作用之外，还用了外磁场对原子的磁偶极矩的塞曼分裂作用，当磁矩 $\boldsymbol{u}$ 方向平行于磁场 $\boldsymbol{B}$ 方向时，为吸引力，原子被吸引到磁场最强处，相反则被排斥到磁场最弱处。可以将减束到 2m/s 的钠原子束注入磁光阱中而被捕陷，阱深 0.4K，在 $\varphi = 320\mu m$ 球形区捕获 10^7 个原子，密度达 $10^{11}\ cm^{-3}$，有效温度 600μK，捕陷时间约 100s。

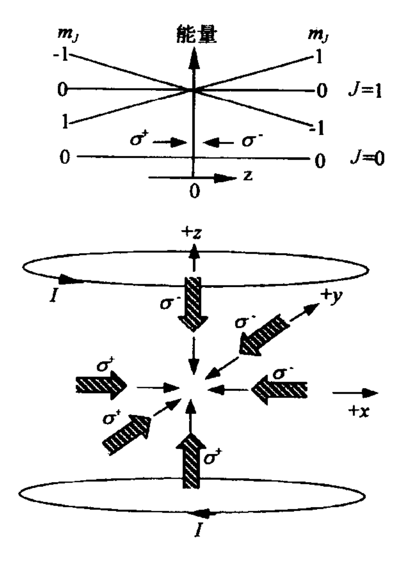


图 7.3.5 磁光阱及其中能级劈裂

磁光阱是四极磁阱和激光阱组合的联合阱。它的具体工作原理是这样的：在三对

相向圆偏振激光作用的区域上加三对载有相反方向电流的线圈产生弱四极磁场，使具有磁偶极矩的原子感受到线性的磁场梯度，在不同位置有不同的塞曼频移。图 7.3.5 以在 z 方向加一对线圈为例说明，原点处磁场为 0，向上下两边 z 方向磁场增强，三对沿 x、y、z 方向相向传播的 σ^+、σ^- 激光束交汇于坐标原点，σ^+ 沿坐标正方向，σ^- 沿负方向。设原子基态总角动量 $J=0$，激发态 $J=1$，在弱不均匀磁场 $B_z(z)=bz$ 作用下，激发态能级分裂 $\Delta E=-\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}=bm_J z\mu_B$，如图上上边所示。当激光频率负失谐即低于无磁场时原子的共振频率时，由于在 $z>0$ 区，激光频率更接近 $m_J=0\rightarrow m'_J=-1$ 的跃迁频率，即选择磁矩方向反平行于磁场方向的原子象在塞曼效应中一样，由角动量守恒，原子将只能吸收 σ^- 光子发生动量交换，而不能吸收 σ^+ 光子。这时 σ^- 光子运动方向向中心，所以原子受到指向原点即磁场最弱处的力作用。同理，在 $z<0$ 处，激光频率负失谐使激光频率更接近 $m_J=0\rightarrow m'_J=+1$ 的跃迁频率，原子只能吸收向中心运动的 σ^+ 光子，也产生向原点的力。因此，原子实际上受一个回复力作用，造成势阱，而且较深，可以捕获比光学黏团更多的原子。又由于激光是负失谐的，同时有激光偏振梯度的存在，产生的阻尼力可使原子减速到低于多普勒极限。同样，在 x、y 方向也可加线圈形成三维磁光阱。原子在磁光阱中既受回复力作用，又受阻尼力作用。

实验上往往把磁光阱和蒸发冷却结合起来，先用磁光阱捕获较多的原子，然后在光学黏团中通过蒸发冷却技术进一步降温，这一技术的原理是这样的：在磁阱中，能量较大的原子可达到磁场较强的地方，产生的塞曼分裂也较大，外加一个射频磁场，可选择适当的射频场频率，使这些原子跃迁到非囚禁的自旋态而逸出磁阱，通过将射频场频率逐渐降低，迫使更多的能量较高的原子逸出磁阱，于是阱中低能态的原子密度和弹性碰撞概率增加，剩下的原子通过弹性碰撞重新达到温度更低的热平衡，如此反复可不断降低原子气体的温度，用这一方法达到上述 Na 原子的捕获指标。

在磁光阱下可以放置一个静磁阱，它由两个载有相反方向电流的线圈像图 7.3.5 形成四极场或由一个大的载流线圈和 4 根垂直放置的载流棒形成。在磁光阱捕获了 1.8×10^7 个铯原子后，撤掉磁场梯度，逐渐降低激光光强，加大激光频率的失谐量，把捕获的原子在光学黏团中进一步冷却，然后把原子装入下半部同轴的静磁阱中，造成原子占有更大范围空间，这是'绝热膨胀冷却'，使原子能量减少而更冷，这种具有气室的组合磁光阱和静磁阱的技术，在获得 BEC 的实验中得到广泛的应用。

激光冷却和捕陷技术开创了原子分子和光物理研究和应用的新的可能性[11~13]。一种应用是在低速和低密度下，克服了谱线的多普勒频移和增宽、碰撞频移和增宽以及穿越时间增宽给频率测量的影响，使原子钟的测量精度提高到 10^{-15}数量级，这已在第一章讨论过。这也提高了元素痕量分析的精度，使原子阱

痕量分析的精度超过了目前最好的加速器质谱方法,由于要用塞曼分裂的磁共振,它能选择性地测量特定核素的原子[13]。另一方面是在如此低的温度下,例如,μK以下,粒子的平均动量极小,它们的德布罗意波长已可达到与可见光可比或更长,粒子会呈现波动性。因而可使原子束呈现普通光束具有的反射、拆射(偏转)、聚焦、衍射和干涉等现象,从而开辟“原子光学”的新领域[11]。

此外,在超冷原子气体中发现电磁诱导透明(electromagnetically induced transparency)EIT:一束探测激光共振通过不透明原子蒸汽时会被吸收,但用第二束耦合激光调频到下能级的超精细分裂能级的另一能级与上能级的共振频率时,由于超精细分裂二能级之间的量子相干作用,使探测激光的吸收大大减弱。利用这一效应,人们已经发现,在超冷原子气体中光速可减少到 17m/s,甚至完全停止在磁捕获的钠原子冷云中[12]。在这个实验中,在空间局域脉冲范围,上下二能级各有两个超精细结构的 Λ 型钠原子是在由耦合激光和探针激光场的振幅和相位确定的叠加态上,在突然关掉耦合激光后,探针激光脉冲被阻止在内,当耦合激光返回时,探针脉冲又被产生,贮存约 1ms 的相干信息又被读出,并转换成辐射脉冲输出。

再有,当原子冷却到足够低的温度时,原子的德布罗意波长大于它们之间的平均距离。原子群会进入一种特殊的玻色 - 爱因斯坦凝聚态(BEC),这也在第一章讨论过。鉴于激光冷却和捕陷技术所具有的重大意义,在发明这一技术中起了巨大作用的美籍华人朱棣文、美国人菲利普斯(W. D. Phillips)和法国人塔努吉(C. C. Tannoudji)获得了 1997 年诺贝尔物理学奖。

到目前为止,激光冷却技术、物理和应用在中性原子上获得了巨大成功,在中性分子的冷却上也有了相当的进展,用磁光阱方法和 BEC 已产生 20μK 和 0.1μK 温度的超冷双原子分子 H_2、He_2、Na_2 和 Rb_2 等。但中性分子的激光冷却至今尚未取得突破性进展[13]。主要原因是由于分子能级相当复杂,除电子能级外,还有大量的振动与转动能级,它们将导致偏离共振荧光跃迁,分子在近共振光场中又容易被光分解,因此很难用一个或两个激光束来满足上述激光冷却所要求的吸收 - 自发辐射循环跃迁条件,仅在那些基态没有振动和转动能级的同核双原子分子上取得进展。

§7.4 扫描探针显微镜

在实空间对一个物体的结构观测和成像是人类有史以来一直追求的目标之一,显然,空间分辨率决定了能够观测的细微程度。人的眼睛的空间分辨约为 0.1mm,藉助光学显微镜,受衍射极限的限制,最高空间分辨近似为 $\lambda/2$,对可见光约为 0.2μm。现在经过特殊努力,在近场情况下,空间分辨已经能够达到 2nm,从光的衍射观点看,这已经是很难想象的了。为了观测更微小的物体,必须利用波长

更短的波作为光源，例如，用X射线衍射方法测量各种晶体的结构。

除了X射线之外，由于电子具有波动性，根据德布罗意关系，50keV能量的电子的波长为0.00536nm，远小于可见光波长，因而电子显微镜可以得到更好的空间分辨。电子显微镜的工作原理与光学显微镜类似，只不过用电子枪产生能量较高的电子束代替光源，采用磁透镜来聚焦电子束，然后通过很薄的晶体样品（透射电镜）或从样品表面反射（反射电镜）形成衍射图像。整个装置放在高真空中，通常真空度在10^{-3}Pa，甚至更高，电子加速电压在50～100kV。自1933年鲁斯卡（N. Ruska）首先研制成功以来，至2005年横向空间分辨已做到少于0.1nm，纵向空间分辨10nm，可以清楚地看到病毒、细胞和原子结构图像等，在生物、医学、物理、化学、地质、冶金等各方面获得了广泛的应用。但是所有的衍射手段都不是对样品的实空间进行直接观测，只能从衍射信息反推间接地得到样品的结构。

自1981年IBM公司苏黎世实验室的宾尼格（G. Binnig）与罗雷尔（H. Rohrer）发明扫描隧道显微镜以来。发展了一系列的由微悬臂及探针、压电陶瓷扫描器和计算机控制与数据采集系统构成的扫描探针显微镜SPM（scanning probe microscope）家族。它们不需要专门的电子枪和电子光学透镜系统以及高真空系统，专门用来研究表面结构，非常简单。它们可以实时地得到在实空间中表面从原子级到μm级的三维图像；可以观察单个原子层的局部表面结构，而不需要样品是周期性的晶体结构，因而可以直接观察到晶体和非晶体的表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置；可以在真空、大气、常温以及溶液等不同环境下工作，对样品的要求不高，因而能在接近生理条件下对生物样品的结构进行直接观测，由于它的视野（扫描范围）可从纳米到百微米，这种观测可以在接近原子水平、分子水平、亚细胞水平乃至细胞水平的不同层次上进行；配合扫描隧道谱（STS）还可以得到表面电子结构信息，如电子态密度、能隙结构、电荷密度、磁场分布；利用SPM还可对表面进行光刻、微区淀积和刻蚀等加工操作，这种微加工的尺度可小到nm，乃至原子分子尺度，有可能将目前大规模集成电路线条宽度从微米级降到纳米级。因此，它们在表面科学、材料科学、生命科学等领域的研究中有着重大的意义和广阔的应用前景。它使人类第一次能在实空间实时观测单原子在固体表面的排列状态、电子结构和与表面电子行为有关的物理、化学性质，这在第一章中已给出例子。因此，在扫描探针显微镜出现不久，鲁斯卡、宾尼格和罗雷尔三人就获得1986年诺贝尔物理学奖。

这一节将介绍几种主要的扫描探针显微镜（SPM）[14]，它们是：扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）、磁力显微镜（MFM）、静电力显微镜（EFM）、摩擦力显微镜（LFM）、化学力显微镜（CFM）和扫描近场光学显微镜（SNOM）与扫描近场微波显微镜（SNMM）。

一、扫描隧道显微镜[14]

扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope)使用一根经特殊工艺加工的金属针,针尖非常尖锐,具有接近单个原子大小的尺寸,当它与被研究的样品表面距离很近时(小到零点几 nm),针尖原子的电子和样品表面原子的电子的波函数开始发生交叠,或者说电子云相接触。若在针尖与样品间加一小的电位差时,会由于量子隧道贯穿效应而产生隧道电流,电流方向取决于所加电位极性,若针尖相对样品为正,则电流从针尖穿过势垒面到达样品。电流大小由隧道效应穿透概率公式决定

$$I \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}\,D\right) \propto V_b \exp(-A\phi^{1/2}S) \qquad (7.4.1)$$

式中,E 是电子动能,V_0 是势垒高度,D 是势垒厚度,S 为针尖与样品距离,φ 是针尖和样品的平均功函数,V_b 是所加偏置电压,A 为常数,在真空条件下约等于 1。

由此公式可知,电流大小随针尖与样品表面距离的增大而呈指数函数形式下降,因而对这一距离的变化特别敏感。典型情况下,间距增加 0.1nm,电流下降约一个数量级。因而具有 nm 甚至原子尺度的高分辨。目前横向分辨已经达到 0.1nm,达到原子分辨,纵向分辨达到 0.01nm。可用来实时地得到实空间中表面的三维图像,观察单个原子层局部表面结构。

当然为了能产生隧道电流,针尖和样品必须是导体或半导体,因此,STM 只能用来测量导体或半导体材料样品,观察半导体的效果就差于导体,绝缘体根本无法直接观察。针尖一般使用钨丝,少数也用铂铱合金丝,直径小于 1mm,制备时要求去除表面氧化层,以免它的电阻会高于隧道间隙的阻值。尖端要尖锐,如果针尖的最尖端只有一个稳定的原子而不是多重针尖,隧道电流就会很稳定,而且能获得原子级分辨图像。目前制备针尖的方法主要有电化学腐蚀法和机械成型法等。在针尖与样品间所加的偏压可以是直流,也可以是脉冲。通常加几伏直流电压就可以工作,电压太大会把样品或针尖表面原子吸出。

除了针尖和样品外,扫描隧道显微镜还包括扫描驱动器、电流放大器、反馈控制电路、计算机控制系统和图像显示等主要部分,如图 7.4.1 所示。针尖与样品间偏压由计算机数模转换通道控制。隧道电流经一系列放大及计算机控制线路反馈,控制 x、y 和 z 方向的压电陶瓷扫描驱动器,使装在三维压电陶瓷上的针尖能按设定的工作方式在样品表面扫描运动,从而给出样品表面的电子云分布或原子分布状况,即样品表面的形貌。

扫描隧道显微镜的机械设计应满足在 z 方向机械调节范围达 1mm,精度 0.1μm,伸缩范围大于 1μm,精度 0.001nm;在 x 和 y 方向调节范围较大,扫描范围大于 1μm × 1μm,精度 0.01nm。除了粗调是用各种精密机械方法之外,对于这样高的

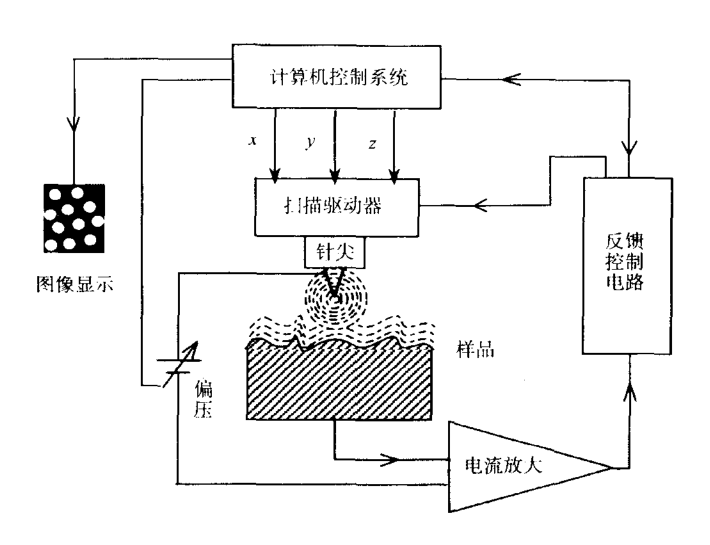


图 7.4.1　扫描隧道显微镜的工作原理

伸缩和扫描精度要求是靠使用压电陶瓷材料作为扫描控制器件实现的，在这儿是用它的逆压电效应，就是在压电材料上施加一定的电场，材料会在某些方向发生变形，扫描隧道显微镜工作时利用这个变形，通过三个压电驱动器分别控制针尖或样品在表面上沿 x、y 和 z 三个方向扫描。

在表面形貌测量时有两种扫描工作模式：等高模式和恒流模式。在等高模式中，针尖在样品上方一个等高度的平面内运动(即保持 z 方向压电陶瓷的驱动电压恒定，使 z 方向不受控制)，保持样品与针尖之间的偏压恒定，测量隧道电流随针尖沿 x 和 y 方向扫描的变化，就构成样品表面不同位置的形貌。在恒流模式中，仍固定样品与针尖之间的偏压，使被放大的隧道电流在反馈控制电路中与设定的电流值比较，从而控制 z 方向的压电驱动器改变针尖的高度而保持隧道电流为一常量，因此针尖高度变化就直接构成样品表面形貌数据，借助电子仪器和计算机可以将它们显示或存储。不管那种扫描模式，x 和 y 方向扫描均按所需要的样品扫描区域由计算机控制 x 和 y 方向的压电驱动器完成。

两种模式各有优缺点。等高模式扫描速度较快，因而数据采集较快，可以减少噪音和热漂移对信号的影响，这是由于它不需要上下移动扫描器。但这种模式只适合测量表面起伏小于 1nm 的样品，否则针尖很容易碰断。恒流模式可对凹凸不平的表面作精确测量，用得较多，但它的数据采集较慢。

扫描隧道显微镜对表面科学研究无疑是翻天覆地的。表面科学除研究理想无缺陷表面的原子排列外，应主要研究与催化、防腐、润滑、材料生长等有关的各种表面缺陷，如台阶、折曲、增原子、空位、吸附物、位错等。但由于原有测量手段限制在

几十纳米空间分辨,在 STM 发明以前,表面科学的发展似乎是主次颠倒的,要求表面制备经过很好的严格清洁加工,主要研究的是有很好长程序的表面。我们知道表面原子为了降低能量往往不能取体内的位置,而要重新排列(重构)或移位(弛豫),使表面原子周期性发生变化。如 Si(111)表面重构使表面晶格周期在两个方向上都是体内周期的 7 倍,即表面元胞是体内元胞的 49 倍,但长期以来人们并不知道重构表面的复杂的原子结构,直到 STM 发明后,它的第一张图就给出 Si(111)7×7 重构的每一个元胞内有 12 个山形凸起和 1 个深深的凹孔,之后很快就弄清楚这个表面的结构。图7.4.2是这样的一张图,(a)是用计算模拟的顶视图,用从小到大的球来表示硅原子离表面的远近;(b)是用扫描隧道显微镜得到的表面形貌图,表面元胞内 12 个凸起的原子清楚可见。

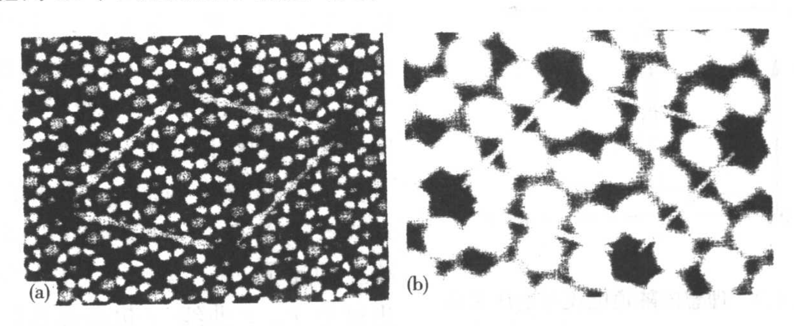


图 7.4.2 Si(111)7×7 重构图

除了在表面物理中的应用外,扫描隧道显微镜在化学中已用来研究表面吸附质的结构与表面反应等,在生命科学中已用来研究核酸和蛋白质的结构等,在表面微加工中可做到纳米级尺度上的各种表面刻蚀和修饰等。一个典型例子是观测到单个 DNA 分子的右手螺旋性双链结构,甚至可分辨出磷酸及较浅的碱基对的一些结构信息[15]。

以上讨论都是在假设样品极为理想情况下。严格说,隧道电流反映的是表面的局域态密度而不是物理形貌像。扫描隧道显微镜实际上测量了费米面附近的占据态或未占据态的电子密度,所测的能量范围取决于所加的偏压大小。因此,扫描隧道显微镜对局域结构的这种灵敏性会给表面形貌测量带来麻烦。例如,如果表面局部有氧化,当探针到达此处时,隧道电流会急剧下降而误认为是有凹下。再如,样品表面原子种类不同,或样品表面吸附有原子、分子时,由于不同种类的原子或原子团等具有不同的电子态密度和功函数,扫描隧道显微镜给出的等电子态密度轮廓不再对应于样品表面原子的起伏,而是表面原子起伏与不同原子的态密度组合后的综合效果。扫描隧道显微镜不能区分这两个因素。

然而我们也可以利用这一特性来给出扫描隧道显微镜的另一种工作模式:扫

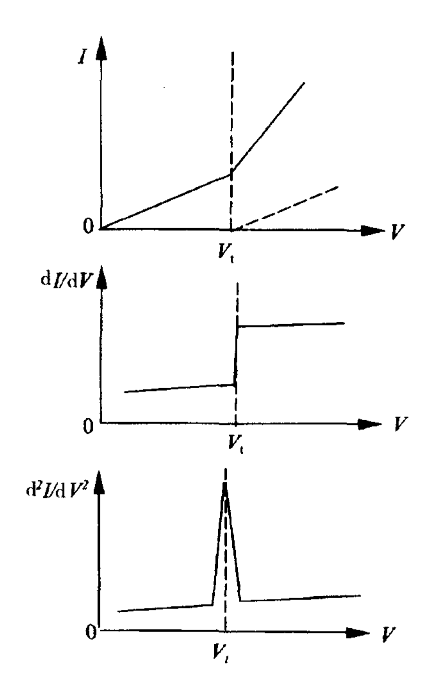


图 7.4.3　理想的隧道电流与电压关系

描隧道显微谱(STS)。它是将针尖置于样品表面所感兴趣的点上,关闭 STM 的反馈回路,即针尖保持固定高度,测量隧道电流随所加偏压的变化关系即 I-V 曲线。它给出局域态密度。如果扫描隧道显微镜在表面扫描,采集每点的 I-V 曲线,这就是扫描隧道显微谱像。实际上隧道电流 I 还是比较复杂的,它包括几部分。一种是由于弹性电子隧穿产生的,由式(7.4.1)它随所加偏压 V 增加而稳定的增长。另一种是由于非弹性电子隧穿产生的电流,它存在一个阈值 V_t,当 $V > V_t$后,I 才出现,并随 V 稳定增长,如图 7.4.3 上图中虚线。阈值的产生是由于为了激发分子的振动、固体的声子振动或电子能态,因而隧穿电子必须损失相应的能量 eV_t。图 7.4.3 上图实线就给出这种 $I-V$ 曲线,I 包括弹性隧道和非弹性隧道电流之和,在 $V = V_t$处有一拐点。在中图 $dI/dV-V$ 一次微分谱中拐点变成一个台阶,反映电子局域态密度的能量分布。在下图 d^2I/dV^2-V 二次微分谱中则出现一个峰,反映非弹性隧穿过程。显然,这种曲线更容易找到能级结构,也常把 d^2I/dV^2对 V 作图称为隧道谱。当然,图7.4.3是一个极端理想化的隧道结的结果,在实际测量中,常常是同时得到电流 I、电导 dI/dV 和 d^2I/dV^2对 V 的隧道谱图,如果需要在表面扫描,还可以得到它们的谱像。除此之外,还可以得到电流随时间和 z 方向距离变化的 I-t 和 I-z 谱。因此,从扫描隧道显微谱数据中可以获得比一幅表面形貌图更丰富的关于表面电子占据态和空态信息,还可得到样品表面能隙、能带弯曲效应、表面成键状态和吸附分子的振动态等内部结构及分子与表面的相互作用等信息。

扫描隧道显微镜用到原子搬迁已在第一章讨论。

二、原子力显微镜[14,16]

扫描隧道显微镜只能用于导体或半导体材料,并且通常要在超高真空条件下工作,这是由于除了极少数如碳外,几乎所有的表面在大气中都会发生氧化或被污染,而表面氧化层或污染物会影响隧道电流。原子力显微镜(atomic force microscope)是在 1986 年由 G. Binning 和 C. F. Quate 发明的,它不是利用隧道电流,而是

利用探针与样品间的作用力。为了能测量出这种作用大小,将探针固定在一根长的悬臂的一头上,悬臂另一头固定而不能移动,如图 7.4.4 所示。由于力的作用将使悬臂弯曲,当探针相对样品表面扫描时,样品表面不平造成作用力变化,从而使悬臂弯曲程度发生变化,使用某种方法测量这种变化就可产生表面形貌的图像。因此,原子力显微镜可用于绝缘体、半导体和导体样品,也可在空气和液体中工作,目前的横向分辨已经做到 0.1nm,纵向分辨为 0.01nm。

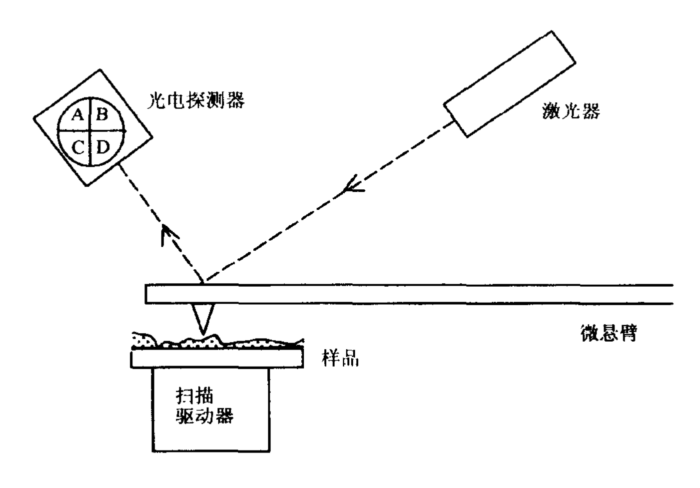


图 7.4.4 原子力显微镜的工作原理

原子力显微镜的悬臂长约 100 ~ 300μm,宽约 50μm,厚约 3μm,是一种微悬臂。探针长约几微米,直径约 10nm 以下。它要求有低的弹性常数 k 和高的谐振频率(50 ~ 150kHz),这是由于作用力 F 很弱,而 $F = -kx$,当 k 小时才能有较大的弯曲。现在通常是在 Si 片上用微电子加工技术(如物理气相沉积法,化学方法等)制作的 SiO_2 薄层作微悬臂。

对于原子力显微镜,通常有几种力作用于悬臂,其中最主要的是范德瓦尔斯力,它是针尖原子与样品表面原子间作用力,它与针尖至样品间的距离 r 的关系曲线如图 7.4.5 所示。当两个原子相互靠近时,它们将首先相互吸引,这一引力将逐渐增大直至两个原子的电子云的相互排斥变得明显。随着 r 继续减小到 r_0(约零点几 nm)时,排斥力与吸引力达到平衡。我们定义范德瓦尔斯力表现为吸引(即 $r > r_0$)时是针尖与样品表面非接触;$r < r_0$为接触,这时排斥力随 r 减小急剧增大。

与范德瓦尔斯力平衡的可能有两种主要力:悬臂形变恢复力和表面吸附水膜并包围针尖引起的毛细张力。悬臂形变恢复力的符号及大小决定于悬臂弯曲方向和弹性系数,它们是可变的。毛细张力永远是吸引力,它的大小取决于针尖与样品的间距,通常在大气中两者接触时才存在,约 10^{-8}N。

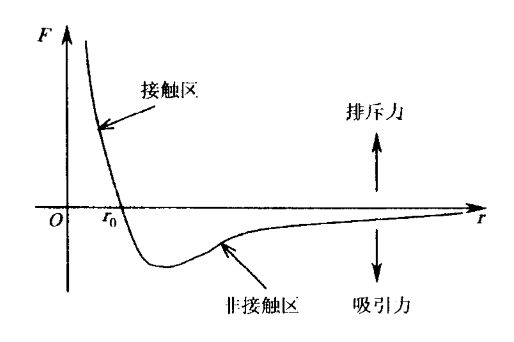


图 7.4.5　原子力显微镜的针尖与样品表面间范德瓦尔斯力曲线

根据工作时针尖与样品表面间距离不同,原子力显微镜分为接触式、非接触式和轻敲式三种。接触式工作在 $r < r_0$ 的接触区,作用在针尖上的力是斥力,大小常在 $10^{-9} \sim 10^{-10}$N,探针与样品表面有轻微接触。非接触式工作在 $r > r_0$ 的吸引区,通常在间距 r 约为 5 ~ 10nm 处扫描,探针始终不与样品表面接触,因而针尖不会对样品造成污染或产生破坏,避免了接触模式中遇到的一些问题。在非接触模式中,针尖与样品间作用力是很弱的长程范德瓦尔斯吸引力。直接测量悬臂形变的灵敏度较低,分辨率较差。为了提高灵敏度,必须借用调制技术,使梁在其一阶谐振频率处振动,振动的振幅和频率对力的变化很敏感,即对针尖与样品的间距变化很敏感,因而测量出它们可用来对样品形貌成像。

第三种是介于接触模式与非接触模式之间的轻敲模式。扫描过程中微悬臂也是在其一阶共振频率附近振动,但具有比非接触模式更大的振幅(20 ~ 100nm),针尖与样品周期性地接触,因而振幅受针尖与样品之间距离限制,振动振幅给出的表面形貌的分辨几乎与接触模式一样好。但因为接触是非常短暂的,因此剪切力引起的对样品的破坏很小,克服了常规接触模式的缺点,可以对柔软、易脆和黏附性较强的样品成像。

由此可见,在原子力显微镜中信号是梁的弯形、振动振幅或谐振频率。与扫描隧道显微镜一样,图像采集有两种扫描模式,一种是利用电子反馈系统使原子力显微镜信号保持恒定的恒信号模式(如恒弯形、恒振幅、恒频移模式),探针在 z 方向位置被记录作为图像信号。这种模式要求反馈响应速度快,适合于大扫描范围,扫描区样品表面起伏可以较大。另一种是恒高度模式,随扫描点形貌变化的是梁的变形、振动的振幅或频移,原子力显微镜信号直接作为图像信号,适合于小扫描范围,表面起伏小而要求高扫描频率和高分辨的情况。

微悬臂梁弯形的测量有多种方法,如隧道电流法、激光干涉法、电容检测法、光

纤检测法等,现在普遍使用的是光束偏转法。它的工作原理是这样的,激光束斜入射到梁的背面,反射光束的方向随梁的变形而变化,反射光由光位置灵敏探测器接受。例如,用4个互相独立的并排放置的光电管接受,当光电管与微悬臂之间距离远大于微悬臂长度,反射光点位置移动将被大大放大,通过光电管之间光电流大小的变化即可用来控制探针在 z 方向位置,以及测出梁的微小弯曲和扭转变形,如图7.4.4所示。

以上这种需要外部弯形检测单元的原子力显微镜存在一些严重缺点,特别是在真空中工作时,如精确地调整激光束到悬臂梁背面是很困难的,而且每次更换样品或针尖都要重做一遍,再如把这些测量部分放入真空也会造成困难。最新发展了一种自检测悬臂梁而不需要检测变形的外部系统。它有压阻式、电容式和压电式几种形式。例如,压电式微悬臂梁是一种多层结构,其中在 SiO_2 弹性层上包括一层压电薄膜,这样梁的变形量就可以从其压电层的压电输出大小来检测。当然为输出信号在压电层之上和之下还各有一层电极[16]。

三、其他扫描力显微镜[17]

原子力显微镜是通过测量针尖与样品间范德瓦尔斯力来得到样品表面形貌,在原子力显微镜基础上还发展了一些基于测量针尖与样品间其他种作用力来获得样品的某种特殊特性的扫描力显微镜。它们是磁力显微镜(magnetic force microscope)、静电力显微镜(electrostatic force microscope)、摩擦力显微镜(frictional force microscope)和化学力显微镜(chemical force microscope)等。

在磁力显微镜(MFM)中,针尖上镀有含镍或铁的磁性薄膜,类似一个条状磁铁。运行时采用非接触模式,探测由针尖与样品磁畴结构间磁力作用引起的微悬臂的共振频率变化,或者振幅和相位变化。此外,为获得较高分辨率,一般将针尖在其长度方向磁化,这样样品与远离针尖端部位的相互作用力很小。因此,磁力显微镜主要用来对样品表面自然的或人工制作的磁畴成像,观测样品磁场边界的清晰度、均匀性和强度等磁场结构信息。

但是由于磁性探针所产生的图像将同时含有表面形貌及磁学特性的信息,因此,使磁力显微镜的应用变得复杂起来。两种信息的强弱取决于针尖至样品的距离,这是由于原子间的磁力比范德瓦尔斯力作用距离更长。如果间距较小,系统将以标准的非接触式原子力显微镜运行,所得图像主要为表面形貌的贡献;如果间距变大,形貌效应逐渐消失,磁力作用成为主要的。因此,如果在两种不同的针尖至样品间距条件下成像(例如一次扫描在10nm,另一次扫描在100nm),就能同时得到表面形貌和磁学特性分开的信息。因而可直接观测样品表面结构与磁畴结构的对应关系。同其他表征样品磁畴结构的方法相比,磁力显微镜具有更高的分辨,约为25nm,能够观测到样品表面的微磁结构。

静电力显微镜(EFM)与磁力显微镜类似,只不过不是用磁性针尖而是使针尖带有电荷。当针尖接近样品表面静电荷时,它们就象平行板电容器的两块极板一样,在它们之间的静电力会使悬臂发生弯曲,探针的共振频率发生变化,因而扫描时可以获得样品表面电荷载体(如电子或空穴)密度的空间分布,分辨在 100nm 左右。现在静电力显微镜已用在半导体微电子器件的分析和设计研究中。

摩擦力显微镜(LFM)又叫横向力显微镜,是指接触式原子力显微镜在对悬臂垂直于探针方向的横向位移(扭曲)成像时的工作方式,信号的来源是悬臂所受到的平行于样品表面的切向力,通常是摩擦力。摩擦力显微镜可以用来研究多组分不同材料引起的表面摩擦力的变化,鉴别表面有机和其他污染物以及表面覆盖层。

在接触式工作条件下,悬臂的横向扭曲通常由两个因素造成:表面摩擦力的变化和表面形貌的变化。因此,摩擦力显微镜工作时为了区分这两种因素,需要同时获取表面形貌的信息。这不能像在磁力显微镜中那样用两种不同距离的测量实现,可以用位置灵敏光探测器的光束偏转法来探测悬臂的变化,如图 7.4.4,在作为原子力显微镜使用仅测量悬臂纵向位移时,只要测量上下两部分光探测器的强度差,即

$$[(A+B)-(C+D)]/(A+B+C+D),$$

并用它作为探针 z 方向的反馈控制信号,扫描得到的结果是样品表面形貌三维图像。但要测量悬臂的横向位移时,只要测量左右两部分光探测器的强度差,即

$$[(A+C)-(B+D)]/(A+B+C+D),$$

它反映样品表面摩擦特性的变化。因此,使用 4 个象限的位置灵敏探测器,实时记录它们的数据,按上述两种方法处理就可同时得到样品表面形貌和摩擦特性的信息。

横向力显微镜的一种新的应用是化学力显微镜(CFM),它是将针尖用一种化学物质官能化并在样品上扫描,用来检测针尖上物质同样品表面上物质间的黏附性质的不同,可以研究聚合物和其他材料的官能团微结构以及生物体系中的结合、识别等相互作用。

四、扫描近场光学显微镜和扫描近场微波显微镜[18]

传统的显微术是将某种形式的波动如光波作用于物体,然后通过探测被物体调制了的、并负载了物体信息的载波来重构物体某一物理性质的空间分布。普通光学显微镜通常在远场条件下工作,即成像用的镜头尺寸以及镜头与样品的间距均远大于所用光的波长。由于相互之间都在远场,成像的三个环节:波的发射、波与物体的相互作用和载波的探测是相互独立的,或者说物体的存在并不会影响到源的发射,而载波的探测也不会影响到波与物体的相互作用。在这样的系统中,能

量和信息的流动是单方向的。这时光学成像的分辨受衍射极限的限制,不能超过半个波长,即约为 $\lambda/2$。在使用可见光的情况下,不能做得很小,空间分辨极限在零点几 μm。但近代光学理论给出,在近场光学条件,即探头尺度和探头与样品的间距小于波长 λ 的情况下,或用比波长更小的点探测器在足够近的距离内探测物体的散射波,衍射极限对分辨的限制就不是本质的了。但是,由于微区定位与扫描技术的限制,直到扫描隧道显微镜发展之后,D.Pohl 等在 1984 年才用微孔径作探针制成第一台近场光学显微镜,美国 E.Betzig 等在 1986 年才用微管作探针制成扫描近场光学显微镜(scanning near-field optical microscope,SNOM),目前分辨已能达到 $\lambda/1000$,获得 1nm 的探测精度。

扫描近场光学显微镜的成像方式完全不同于普通光学显微镜,它主要由探针、信号传输、信号接受、信号反馈、扫描控制及信号处理系统等组成。工作时采用扫描隧道显微镜方法,由探针在样品表面逐点扫描并逐点记录后由数字成像,只是探针和信号处理均用光学方法。用激光作为入射光源,信号传输一般用光纤,信号接受元件用光电倍增管,决定性能指标最重要的因素是探针的制作,探针尖端尺寸直接影响显微镜的分辨率。探针一般用细的单模石英光纤(如直径 125μm),端部拉制成锥形,前端口径在 20~50nm 左右,外面镀一层厚 100nm 的铝膜反光层。

扫描近场光学显微镜的测量光路有不同结构,可以用光纤探针导入激光,从针尖发出的微光束经样品反射或透射后用光探测器接受测量,图 7.4.6(a)是透射-照射式的一个例子,表示测量的是透射光,光纤作导入激光照射样品用。也可以用光

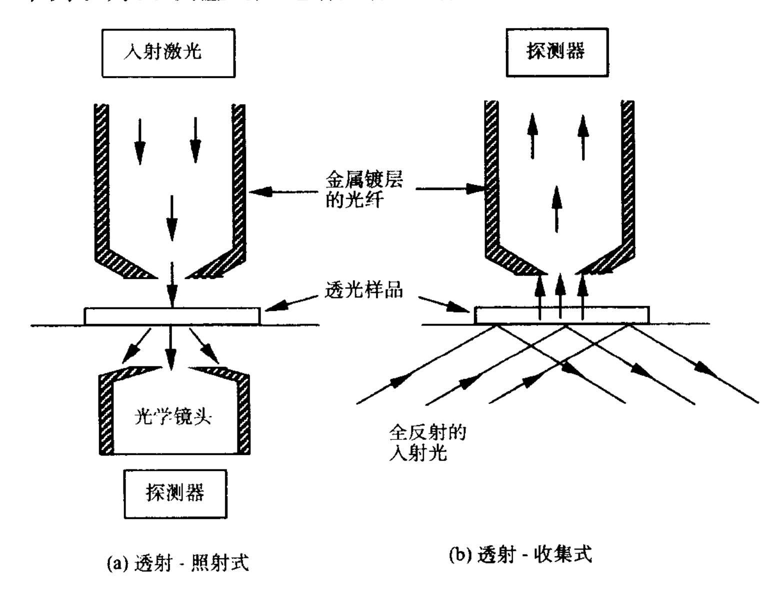


图 7.4.6 近场光学显微镜的两种典型光路

纤探针作近场光信号的接受器,在激光斜入射到样品表面时接受在垂直样品表面方向的反射或透射微光。图 7.4.6(b)是透射-收集式的一个例子,入射光在界面内层产生全反射,在另一侧垂直于界面方向会产生一个场强随离界面的距离指数衰减的瞬逝场。当光纤探针进入这个场内,入射光的一些光子会穿过界面和光探针之间势垒进入光纤,最后被光电倍增管记录,即产生光子的隧道效应,这种工作方式的扫描近场光学显微镜又称为光子扫描隧道显微镜。当探针尖距样品小于100nm后,接受到的近场光的强度随间距减小而迅速增加,因此,扫描近场光学显微镜常工作在探针距样品几十纳米范围。距离近也可缩小发射或接受光场的范围,从而提高分辨率。由于使用了微光纤探针,无论测量的是透射光,还是反射光,都反映了光纤尖端部靠近的样品微区的光学性质。因此,在扫描时就可以获得样品的光学性质的微区结构。

扫描近场光学显微镜像扫描隧道显微镜一样,也有等高度和等强度两种工作模式:前者控制探针在恒定高度进行扫描,测量样品近场区域光场的强度;后者控制探测的光场强度为恒定值,记录扫描时探针的高度。它们均可用来反映样品结构、折射率等性质。

扫描近场光学显微镜的出现使我们对光学性质的研究拓展到 10nm 尺度,特别是近场光谱学研究最具有吸引力。对于介观物理体系的器件,如量子线、量子点,其特征尺度为 10nm 左右,以及尺度到这么大小的分子,它们的发光特征包括光谱是令人感兴趣的,常规光谱方法无法分辨这么小尺度的发光区域。因此,近年来扫描近场光学显微镜及近场光谱,以及应用到上述器件和单分子的成像、荧光探测[19]等研究引起人们很大重视。

类似于扫描近场光学显微镜的工作原理,如果电磁波动不是普通的光波,而是微波,则可以做成扫描近场微波显微镜 SNMM(scanning near-field microwave microscope)。扫描近场微波显微镜是在 1996 年研制成功并获得实际应用。它与扫描近场光学显微镜的工作原理是相似的,不同之处是近场微波显微镜的工作频率正好处在高速半导体芯片和光通信中超高频光调制器的工作波段。另外一点不同是近场光学显微术只适用于透明或半透明材料的研究,而近场微波显微术则适用于包括介电材料、铁电材料、导体、半导体、超导体等几乎所有类型的材料。例如,用曲率半径为 10μm 的针尖测量 PMN 铁电功能材料薄膜的介电性质,得到分辨率达 100nm 的图像。

超高密度存储也是扫描近场显微技术的一个可能的重要应用领域。目前使用的光盘采用的是远场技术,读写斑的尺寸被衍射极限控制在 1μm 左右,存储密度约为 $50MB/cm^2$。若采用近场技术使读写斑尺寸减小到 20nm,则密度可提高到 $125GB/cm^2$。如此密度的一张 30cm 光盘的总容量达 10^{14} Bit,接近人脑的总存储能力。现在人们采用近场光学显微术,结合多层膜磁畴的磁光效应,已经成功地演示

了这种可能,使读写斑的尺寸减小到60nm[20]。

参 考 文 献

[1] 梅镇岳. 原子核物理学,第三版. 北京:科学出版社,1983:100~110.

[2] 刘明海. 硕士论文. 安徽:中国科学技术大学,1994.

M. A. Levine et al.. Phys. Scr. T,1988,22:157.

R. E. Marrs. The electron beam ion trap. Physics Today,1994, 10:27.

N. Nakamura et al.. Rev. Sci. Instr,1998,69:694.

邹亚明.电子束离子阱及高电荷态离子相关物理.物理2003,32:98.

[3] 梅镇岳. 原子核物理学,第三版. 北京:科学出版社,1983: 154~162.

[4] 梅刚华. 物理,1990,19:516.

[5] 朱林繁. 博士论文. 安徽:中国科学技术大学,1999: 6~29.

[6] 徐克尊,陈宏芳,周子舫. 近代物理学. 北京:高等教育出版社,1993,第三章.

A.科尼.原子光谱学和激光光谱学,第十八章.北京:科学出版社,1984.

邓金泉. 原子钟与拉姆齐. 物理,1990,19:513.

[7] H. Friedbwrg and W. Paul. Naturwiss,1951,38:159.

[8] 梅刚华. 保罗与保罗阱. 物理,1990,19:516.

郭奕玲. 地球素实验的 g 因子测量. 物理,1990,19:193.

H. Dehmelt. Experiments with an isolated subatomic particle at rest. Rev. Mod. Phys, 1990,62:525.

W. Paul. Electromagnetic traps for charged and neutral particles. Rev. Mod. Phys, 1990,62:531.

[9] Steven Chu. The Manipulation of neutral particles. Reviews of Modem physics,1998,70:685.

王义遒. 原子的激光冷却与捕陷. 物理,1990,19:389,449.

王育竹. 激光冷却气体原子. 物理,1990,19:641.

王育竹,王笑能. 激光冷却原子新机制. 物理,1993,22:16.

[10] W. D. Phillips. Laser cooling and trapping of neutral atoms. Reviews of Modem Physics,1998,70:721.

王义遒. 原子的激光冷却与捕陷原子的方法. 物理,1998,27:131.

H. Metcalf, P. Straten. Cooling and trapping of neutral atoms. Physics Reports, 1994,244:203.

V. I. Balykin et al.. Electromagnetic trapping of cold atoms. Rep. of Prog. Phys,2000,63:1429.

[11] C. E. Wieman et al.. Atom cooling, Trapping, and quantum manipulation. Rev. Mod. Phys,1999,71:S253.

吴晃. 原子干波仪和原子光学研究的最新进展. 物理,1994,23:152.

C. S. Adams et al.. Atomic optics. Physics Reports,1994,240:143.

P. Meystre. Atom Optics. Springer Verlag,2001.

印建平,王正岭.原子光子学讲座第一、二、三讲.物理,2006,35(69):151,330.

[12] L. H. Hau et al.. Nature,2000, 397:594.

C. Liu et al.. Nature,2001, 409:490.

陈向军. 冷原子物理. 原子分子物理前沿研讨会,武汉,2001.

[13] 印建平.分子光学及其应用前景.物理,2003,32:447.

杜旭,卢征天.原子阱,氪-81,撒哈拉的地下水.物理,2005,34:408.

[14] G. Binning and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence. Rev. Mod. Phys,1987,59:615.

G. Binning, H. Rohrer et al.. Phys. Rev. Lett,1982,49:57.

白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海:科技出版社,1992.
徐春凯,陈向军,徐克尊. 单原子分子测控的进展. 物理学进展,2001,21.
[15] 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海:科学技术出版社,1992,彩图 8-6.
[16] 褚家如. 博士论文. 中国科学技术大学,1997.
G. Binnig, C. F. Quate, Phys. Rev. Lett, 1986, 56:930.
[17] 白春礼,田芳. 扫描力显微镜研究进展. 物理,1997,26:402.
[18] 朱星. 纳米尺度的光学成像与纳米光谱,物理,1996,25:458.
李志远,杨国桢,顾本源. 浅谈近场光学. 物理,1997,26:396.
高琛,项晓东,吴自勤. 新型扫描近场微波显微术. 物理,1999,28:630.
H. Shinohara. The physics of the near-field. Rep. Prog. Phys, 2000, 63:893.
[19] Rob van den Berg. Science, 1998: 281:629.
[20] 李进延,干福熹. 超分辨技术在光盘中的应用研究. 物理,2002,31:22.
E. Betzig, J. K. Trautman. Science, 1992, 257:189.
S. Hosaka et al.. Jpn. J. Appl. Phys, 1996, 35:443.
[21] 李建奇. 高分辨电子显微学的近进展. 物理,2006,35:147.

附　　录

I　基本的物理化学常数*

物　理　量	符　号	数　　值
真空中光速	c	$2.997\,924\,58 \times 10^{8}\,\mathrm{ms^{-1}}$
磁常量	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} = 12.566\,370\,614 \times 10^{-7}\,\mathrm{NA^{-2}}$
电常量，$1/\mu_0 c^2$	ε_0	$8.854\,187\,817 \times 10^{-12}\,\mathrm{AsV^{-1}m^{-1}}$
牛顿引力常量	G	$6.673(10) \times 10^{-11}\,\mathrm{m^3kg^{-1}s^{-2}}$
普朗克常量	h	$6.626\,068\,76(52) \times 10^{-34}\,\mathrm{Js} = 4.135\,667\,27(32) \times 10^{-15}\,\mathrm{eVs}$
	$\hbar$	$1.054\,571\,596(82) \times 10^{-34}\,\mathrm{Js} = 6.582\,118\,89(51) \times 10^{-16}\,\mathrm{eVs}$
基本电荷	e	$1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$
磁通量子，$h/2e$	ϕ_0	$2.067\,833\,636(81) \times 10^{-15}\,\mathrm{Wb}$
电导量子，$2e^2/h$	G_0	$7.748\,091\,696(28) \times 10^{-5}\,\mathrm{S}$
精细结构常数，$e^2/4\pi\varepsilon_0 \hbar c$	α	$1/137.035\,999\,76(50) = 7.297\,352\,533(27) \times 10^{-3}$
复合常量	hc	$1\,239.841\,856(95)\,\mathrm{eVnm}$
	$\hbar c$	$197.326\,960(153)\,\mathrm{eVnm}$
	$e^2/4\pi\varepsilon_0$	$1.439\,964\,393(57)\,\mathrm{eVnm}$
里德伯常量，$m_e c\alpha^2/2h$	R_∞	$1.097\,373\,156\,854\,9(83) \times 10^{7}\,\mathrm{m^{-1}}$
阿伏伽德罗常量	N_A	$6.022\,141\,99(47) \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
气体常量	R	$8.314\,472(15)\,\mathrm{Jmol^{-1}K^{-1}}$
法拉第常量 $N_A e$	F	$96\,485.341\,5(39)\,\mathrm{Cmol^{-1}}$
玻尔兹曼常量，R/N_A	k	$1.380\,650\,3(24) \times 10^{-23}\,\mathrm{JK^{-1}} = 8.617\,342(15) \times 10^{-5}\,\mathrm{eVK^{-1}}$
约瑟夫森常量，ze/h	K_J	$483\,597\,898(19)\,\mathrm{GHzV^{-1}}$
克里青常量，h/e^2	R_K	$25\,812.807\,572(95)\,\Omega$

续表

物 理 量	符 号	数 值
摩尔体积(理想体积)	V_m	$22.413\,996(39)\times10^{-3}\mathrm{m^3mol^{-1}}$
电子质量	m_e	$9.109\,381\,88(72)\times10^{-31}\mathrm{kg}=0.510\,998\,902(21)\mathrm{MeV}/c^2$
质子质量	m_p	$1.672\,621\,58(13)\times10^{-27}\mathrm{kg}=938.271\,998(38)\mathrm{MeV}/c^2=$ $1836.152\,667\,5(39)m_e$
中子质量	m_n	$1.674\,927\,16(13)\times10^{-27}\mathrm{kg}=939.565\,330(38)\mathrm{MeV}/c^2$
氘核质量	m_d	$3.343\,583\,09(26)\times10^{-27}\mathrm{kg}=1875.612\,762(75)\mathrm{MeV}/c^2$
μ子质量	m_μ	$1.883\,531\,09(16)\times10^{-28}\mathrm{kg}=105.658\,356\,8(52)\mathrm{MeV}/c^2$
电子荷质比	$-e/m_e$	$-1.758\,820\,174(71)\times10^{11}\mathrm{Ckg^{-1}}$
玻尔半径,$4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	a_0	$0.529\,177\,208\,3(19)\times10^{-10}\mathrm{m}$
电子经典半径,$e^2/4\pi\varepsilon_0 m_e c^2$	r_e	$2.817\,940\,285(31)\times10^{-15}\mathrm{m}$
电子的康普顿波长,$\hbar/m_e c$	λ_c	$3.861\,592\,642(28)\times10^{-13}\mathrm{m}$
玻尔磁子,$\hbar e/2m_e$	μ_B	$9.274\,008\,99(37)\times10^{-24}\mathrm{JT^{-1}}=5.788\,381\,749(43)\times10^{-5}\mathrm{eVT^{-1}}$
电子磁矩	μ_e	$-9.284\,763\,62(37)\times10^{-24}\mathrm{JT^{-1}}=-1.001\,159\,652\,186\,9(41)\mu_B$
核磁子,$\hbar e/2m_p$	μ_N	$5.050\,783\,17(20)\times10^{-27}\mathrm{JT^{-1}}=3.152\,451\,238(24)\times10^{-3}\mathrm{eVT^{-1}}$
质子磁矩	μ_p	$1.410\,606\,633(58)\times10^{-26}\mathrm{JT^{-1}}=2.792\,847\,337(29)\mu_N$
中子磁矩	μ_n	$-0.966\,236\,40(23)\times10^{-26}\mathrm{JT^{-1}}=-1.913\,042\,72(45)\mu_N$
原子质量单位,$m(^{12}\mathrm{C})/12$	u	$1.660\,538\,73(13)\times10^{-27}\mathrm{kg}=931.494\,013(37)\mathrm{MeV}/c^2$
能量转换因子	eV	$1.602\,176\,462(63)\times10^{-19}\mathrm{J}=1.782\,661\,731(70)\times10^{-36}\mathrm{kg}c^2=$ $1.073\,544\,205(42)\times10^{-9}\mathrm{u}c^2$

* 刘瑞珉,张钟华,沈乃徵.基本物理化学常数的 CODATA 最新推荐值.物理,2000,29:602;P.J.Mohr and N.J.Barry.Rev.J.Phys.Chem.Ref.Data 1999,28;Mod.Phys.2000,72(2).

Ⅱ 元素周期表和原子壳层结构

周期 (*Z*)	壳层 (*Z*)	族																	
		ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	Ⅷ	Ⅷ	ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1 (1 ~ 2)	1s (1 ~ 2)	$1s^1$ H																	$1s^2$ He
2 (3 ~ 10)	2s (3 ~ 4) 2p (5 ~ 10)	$2s^1$ Li	$2s^2$ Be											$2p^1$ B	$2p^2$ C	$2p^3$ N	$2p^4$ O	$2p^5$ F	$2p^6$ Ne
3 (11 ~ 18)	3s (11 ~ 12) 3p (13 ~ 18)	$3s^1$ Na	$3s^2$ Mg											$3p^1$ Al	$3p^2$ Si	$3p^3$ P	$3p^4$ S	$3p^5$ Cl	$3p^6$ Ar
4 (19 ~ 36)	4s (19 ~ 20) 3d (21 ~ 30) 4p (31 ~ 36)	$4s^1$ K	$4s^2$ Ca	$3d^14s^2$ Sc	$3d^24s^2$ Ti	$3d^34s^2$ V	$3d^54s^1$ Cr	$3d^54s^2$ Mn	$3d^64s^2$ Fe	$3d^74s^2$ Co	$3d^84s^2$ Ni	$3d^{10}4s^1$ Cu	$3d^{10}4s^2$ Zn	$4p^1$ Ga	$4p^2$ Ge	$4p^3$ As	$4p^4$ Se	$4p^5$ Br	$4p^6$ Kr
5 (37 ~ 54)	5s (37 ~ 38) 4d (39 ~ 48) 5p (49 ~ 54)	$5s^1$ Rb	$5s^2$ Sr	$4d^15s^2$ Y	$4d^25s^2$ Zr	$4d^45s^1$ Nb	$4d^55s^1$ Mo	$4d^55s^2$ Tc	$4d^75s^1$ Ru	$4d^85s^1$ Rh	$4d^{10}$ Pd	$4d^{10}5s^1$ Ag	$4d^{10}5s^2$ Cd	$5p^1$ In	$5p^2$ Sn	$5p^3$ Sb	$5p^4$ Te	$5p^5$ I	$5p^6$ Xe

续表

周期 (Z)	壳层 (Z)	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	Ⅷ	Ⅷ	ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
6 (55~86)	6s (55~56) 4f (57~70) 5d (71~80) 6p (81~86)	$6s^1$ Cs	$6s^2$ Ba	La~Lu 镧系* $5d^16s^2$ Lu	$5d^26s^2$ Hf	$5d^36s^2$ Ta	$5d^46s^2$ W	$5d^56s^2$ Re	$5d^66s^2$ Os	$5d^76s^2$ Ir	$5d^96s^1$ Pt	$5d^{10}6s^1$ Au	$5d^{10}6s^2$ Hg	$6p^1$ Tl	$6p^2$ Pb	$6p^3$ Bi	$6p^4$ Po	$6p^5$ At	$6p^6$ Rn
7 (87~)	7s (87~88) 5f (89~102) 6d (103~)	$7s^1$ Fr	$7s^2$ Ra	Ac~Lr 锕系* $6d^17s^2$ Lr	$6d^27s^2$ Rf	$6d^37s^2$ Db	$6d^47s^2$ Sg	$6d^57s^2$ Bh	$6d^67s^2$ Hs	$6d^77s^2$ Mt	$6d^87s^2$ Ds								

La~Lu *镧系	$5d^16s^2$ La	$4f^15d^16s^2$ Ce	$4f^36s^2$ Pr	$4f^46s^2$ Nd	$4f^56s^2$ Pm	$4f^66s^2$ Sm	$4f^76s^2$ Eu	$4f^75d^16s^2$ Gd	$4f^96s^2$ Tb	$4f^{10}6s^2$ Dy	$4f^{11}6s^2$ Ho	$4f^{12}6s^2$ Er	$4f^{13}6s^2$ Tm	$4f^{14}6s^2$ Yb
Ac~Lr *锕系	$6d^17s^2$ Ac	$6d^27s^2$ Th	$5f^26d^17s^2$ Pa	$5f^36d^17s^2$ U	$5f^46d^17s^2$ Np	$5f^67s^2$ Pu	$5f^76s^2$ Am	$5f^76d^17s^2$ Cm	$5f^97s^2$ Bk	$5f^{10}7s^2$ Cf	$5f^{11}7s^2$ Es	$5f^{12}7s^2$ Fm	$5f^{13}7s^2$ Md	$5f^{14}7s^2$ No

* D. R. Lide, Handbook of Chemistry and physics, 84th Edition(2003~2004), CRC Press, 封面内页.

Ⅲ 原子 K、L、M 和部分 N 壳层的电子结合能*

原子的电子壳层有 K;L_{I}、L_{II}、L_{III};M_{I}、M_{II}、M_{III}、M_{IV}、M_{V};N_{I}、N_{II}、N_{III}、N_{IV}、N_{V}、N_{VI}、N_{VII}等,各个能级的电子态和量子数为

	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V
n	1	2			3					4				
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2
j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
	1s	2s	$2p_{\frac{1}{2}}$	$2p_{\frac{3}{2}}$	3s	$3p_{\frac{1}{2}}$	$3p_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{3}{2}}$	$3d_{\frac{5}{2}}$	4s	$4p_{\frac{1}{2}}$	$4p_{\frac{3}{2}}$	$4d_{\frac{3}{2}}$	$4d_{\frac{5}{2}}$

根据选择定则 $\Delta l=\pm1$ 和 $\Delta j=0、\pm1$,KX 射线中只有 5 条比较重要,它们是:$K_{\alpha1}(L_{III}\to K)$,$K_{\alpha2}(L_{II}\to K)$,$K_{\beta1}(M_{III}\to K)$,$K_{\beta2}(M_{II}\to K)$和 $K_{\gamma_1,\gamma_2}(N_{III},N_{II}\to K)$。它们之间的强度比粗略地为

$$K_{\alpha1}:K_{\alpha2}:K_{\beta1}:K_{\beta2}:K_{\gamma_1,\gamma_2}\approx100:50:20:10:5$$

随原子序数改变稍有变化。LX 射线中较重要的有 $L_{\alpha1}(M_V\to L_{III})$,$L_{\alpha2}(M_{IV}\to L_{III})$,$L_{\beta1}(M_{IV}\to L_{II})$,$L_{\beta2,15}(N_{V,IV}\to L_{III})$,$L_{\beta3}(M_{III}\to L_I)$,$L_{\beta4}(M_{II}\to L_I)$和 $L_{\gamma1}(N_{IV}\to L_{II})$等。它们之间的强度比粗略地为

$$L_{\alpha1}:L_{\beta1}:L_{\beta3}:L_{\beta2,15}:L_{\beta4}:L_{\gamma1}:L_{\alpha2}\backsimeq100:80:30:20:20:15:11$$

也随原子序数改变而略有变化。

下表中给出由 X 射线能谱和光电子能谱确定的原子 K、L、M 和部分 N 壳层电子的结合能数值,单位是电子伏(eV),内壳层电子的结合能由前两本书给出,Kr 以前的轻原子的价电子的结合能是由第三本 C.E.Moore 书的电离能给出,内价电子的结合能是综合三本书数据和最新结果由我给出。由这些数值也可根据上面定义得到相应的 X 射线能量。

Z	元素	基态	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}
1	H	$^2S_{1/2}$	13.60										
2	He	$^1S_0$	24.59										
3	Li	$^2S_{1/2}$	54.75	5.4									
4	Be	$^1S_0$	111.5	9.3									
5	B	$^2P_{1/2}$	188.0	12.6	8.3	8.3							
6	C	$^3P_0$	284.2	18.0	11.3	11.3							
7	N	$^4S_{3/2}$	409.9	24.4	14.6	14.6							
8	O	$^3P_2$	543.1	28.5	13.6	13.6							
9	F	$^2P_{3/2}$	696.7	34.0	17.4	17.4							
10	Ne	$^1S_0$	870.2	48.5	21.6	21.6							
11	Na	$^2S_{1/2}$	1070.8	63.5	30.6	30.3	5.1						
12	Mg	$^1S_0$	1303	88.6	49.6	49.2	7.6						
13	Al	$^2P_{1/2}$	1559	117.8	72.9	72.5	10.8	6.0	6.0				
14	Si	$^3P_0$	1839	148.8	99.8	99.2	13.2	8.2	8.2				
15	P	$^4S_{3/2}$	2145.5	189.3	136	135	16.2	11.0	11.0				
16	S	$^3P_2$	2472	230.9	163.6	162.5	15.8	10.4	10.4				
17	Cl	$^2P_{3/2}$	2822.0	270.2	202	200	18.4	13.0	13.0				
18	Ar	$^1S_0$	3205.9	321.3	250.6	248.4	29.3	15.8	15.8				
19	K	$^2S_{1/2}$	3608.4	378.6	297.3	294.6	34.8	18.3	18.3			4.3	
20	Ca	$^1S_0$	4038.5	438.4	349.7	346.2	44.3	25.4	25.4			6.1	
21	Sc	$^2D_{3/2}$	4492	498.0	403.6	389.7	51.1	28.3	28.3	9.0	9.0	6.6	
22	Ti	$^3F_2$	4966	560.9	460.2	453.8	58.7	32.6	32.6	9.3	9.3	6.8	
23	V	$^4F_{3/2}$	5465	626.7	519.8	512.1	66.2	37.2	37.2	9.2	9.2	6.7	
24	Cr	$^7S_3$	5989	696.0	583.8	574.1	74.1	42.2	42.2	8.9	8.9	6.5	
25	Mn	$^6S_{5/2}$	6539	769.1	649.9	638.7	82.3	47.2	47.2	10.1	10.1	7.4	

续表

Z	元素	基态	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}
26	Fe	$^5D_4$	7112	844.6	719.9	706.8	91.3	52.7	52.7	10.8	10.8	7.9	
27	Co	$^4F_{9/2}$	7709	925.1	793.2	778.1	101.0	58.9	58.9	10.8	10.8	7.9	
28	Ni	$^3F_4$	8333	1008.6	870.0	852.7	110.8	68.0	66.2	10.4	10.4	7.6	
29	Cu	$^2S_{1/2}$	8979	1096.7	952.3	932.5	122.5	77.3	75.1	10.8	10.8	7.7	
30	Zn	$^1S_0$	9659	1196.2	1044.9	1021.8	139.8	91.4	88.6	17.6	17.6	9.4	
31	Ga	$^2P_{1/2}$	10367	1299.0	1143.2	1116.4	159.5	103.5	100.0	18.7	18.7	10.8	6.0
32	Ge	$^3P_0$	11103	1415.6	1248.1	1217.0	180.1	124.9	120.8	29.8	29.2	12.9	7.9
33	As	$^4S_{3/2}$	11867	1527.0	1359.1	1323.6	204.7	146.2	141.2	41.7	41.7	15.8	9.8
34	Se	$^3P_2$	12658	1652.0	1474.3	1433.9	229.6	166.5	160.7	55.5	54.6	15.8	9.8
35	Br	$^2P_{3/2}$	13474	1782	1596	1550	257	189	182	70	69	27.3	11.8
36	Kr	$^1S_0$	14326	1921	1730.9	1678.4	292.8	222.2	214.4	95.0	93.8	27.5	14.0
37	Rb	$^2S_{1/2}$	15200	2065	1864	1804	326.7	248.7	239.1	113.0	112	30.5	16.3
38	Sr	$^1S_0$	16105	2216	2007	1940	358.7	280.3	270.0	136.0	134.2	38.9	21.6
39	Y	$^2D_{3/2}$	17038	2373	2156	2080	392.0	310.6	298.8	157.7	155.8	43.8	24.4
40	Zr	$^3F_2$	17998	2532	2307	2223	430.3	343.5	329.8	181.1	178.8	50.6	28.5
41	Nb	$^6D_{1/2}$	18986	2698	2465	2371	466.6	376.1	360.6	205.0	202.3	56.4	32.6
42	Mo	$^7S_3$	20000	2866	2625	2520	506.3	411.6	394.0	231.1	227.9	63.2	37.6
43	Tc	$^6S_{5/2}$	21044	3043	2793	2677	546.1	447.6	417.7	257.6	253.9	69.5	42.3
44	Ru	$^5F_5$	22117	3224	2967	2838	586.2	483.3	461.5	284.2	280.0	75.0	46.5
45	Rh	$^4F_{9/2}$	23220	3412	3146	3004	628.1	521.3	496.5	311.9	307.2	81.4	50.5
46	Pd	$^1S_0$	24350	3604	3330	3173	671.6	559.9	532.3	340.5	335.2	87.1	55.7
47	Ag	$^2S_{1/2}$	25514	3806	3524	3351	719.0	603.8	573.0	374.0	368.0	97.0	63.7
48	Cd	$^1S_0$	26711	4018	3727	3538	772.0	652.6	618.4	411.9	405.2	109.8	63.9
49	In	$^2P_{1/2}$	27940	4238	3938	3730	827.2	703.2	665.3	451.4	443.9	122.9	73.5
50	Sn	$^3P_0$	29200	4465	4156	3929	884.7	756.5	714.6	493.2	484.7	137.1	83.6
51	Sb	$^4S_{3/2}$	30419	4698	4380	4132	946	812.7	766.4	537.5	528.2	153.2	95.6
52	Te	$^3P_2$	31814	4939	4612	4341	1006	870.8	820.0	583.4	573.0	169.4	103.3
53	I	$^2P_{3/2}$	33169	5188	4852	4557	1072	931	875	631	620	186	123

续表

Z	元素	基态	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}
54	Xe	$^1S_0$	34561	5453	5107	4786	1148.7	1002.1	940.6	689.0	676.4	213.2	146.7
55	Cs	$^2S_{1/2}$	35985	5714	5359	5012	1211	1071	1003	740.5	726.6	232.3	172.4
56	Ba	$^1S_0$	37441	5989	5624	5247	1293	1137	1063	795.7	780.5	253.5	192
57	La	$^2D_{3/2}$	38925	6266	5891	5483	1362	1209	1128	853	836	270.4	205.8
58	Ce	$^1G_4$	40443	6548	6164	5723	1436	1274	1187	902.4	883.8	291.0	223.3
59	Pr	$^4I_{9/2}$	41991	6835	6440	5964	1511	1337	1242	948.3	928.8	304.5	236.3
60	Nd	$^5I_4$	43569	7126	6722	6208	1575	1403	1297	1003.3	980.4	319.2	243.3
61	Pm	$^6H_{5/2}$	45184	7428	7013	6459	1656	1471	1357	1052	1027	337	242
62	Sm	$^7F_0$	46834	7737	7312	6716	1723	1541	1419.8	1110.9	1083.4	347.2	265.6
63	Eu	$^8S_{7/2}$	48519	8052	7617	6977	1800	1614	1481	1158.6	1127.5	360	284
64	Gd	$^9D_2$	50239	8376	7930	7243	1881	1688	1544	1222	1190	378.6	286
65	Tb	$^8H_{15/2}$	51996	8708	8252	7514	1968	1768	1611	1267.9	1241.1	396.0	322.4
66	Dy	$^5I_8$	53789	9046	8581	7790	2047	1842	1676	1333	1292	414.2	333.5
67	Ho	$^4I_{15/2}$	55618	9394	8918	8071	2128	1923	1741	1392	1351	432.4	343.5
68	Er	$^3H_6$	57486	9751	9264	8358	2206	2006	1812	1453	1409	449.8	366.2
69	Tm	$^2F_{7/2}$	59390	10116	9617	8648	2307	2090	1885	1515	1468	470.9	385.9
70	Yb	$^1S_0$	61332	10486	9978	8944	2398	2173	1950	1576	1528	480.5	388.7
71	Lu	$^2D_{3/2}$	63314	10870	10349	9244	2491	2264	2024	1639	1589	506.8	412.4
72	Hf	$^3F_2$	65351	11271	10739	9561	2601	2365	2107	1716	1662	538	438.2
73	Ta	$^4F_{3/2}$	67416	11682	11136	9881	2708	2469	2194	1793	1735	563.4	463.4
74	W	$^5D_0$	69525	12100	11544	10207	2820	2575	2281	1872	1809	594.1	490.4
75	Re	$^6S_{5/2}$	71676	12527	11959	10535	2932	2682	2367	1949	1883	625.4	518.7
76	Os	$^5D_4$	73871	12968	12385	10871	3049	2792	2457	2031	1960	658.2	549.1
77	Ir	$^4F_{9/2}$	76111	13419	12824	11215	3174	2909	2551	2116	2040	691.1	577.8
78	Pt	$^3D_3$	78395	13880	13273	11564	3296	3027	2645	2202	2122	725.4	609.1
79	Au	$^2S_{1/2}$	80725	14353	13734	11919	3425	3148	2743	2291	2206	762.1	642.7
80	Hg	$^1S_0$	83102	14839	14209	12284	3562	3279	2847	2385	2295	802.2	680.2
81	Tl	$^2P_{1/2}$	85530	15347	14698	12658	3704	3416	2957	2485	2389	846.2	720.5

续表

Z	元素	基态	K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	N_I	N_{II}
82	Pb	$^3P_0$	88005	15861	15200	13035	3851	3554	3066	2586	2484	891.8	761.9
83	Bi	$^4S_{3/2}$	90526	16388	15711	13419	3999	3696	3177	2688	2580	939	805.2
84	Po	$^3P_2$	93105	16939	16244	13814	4149	3854	3302	2798	2683	995	851
85	At	$^2P_{3/2}$	95730	17493	16785	14214	4317	4008	3426	2909	2787	1042	886
86	Rn	$^1S_0$	98404	18049	17337	14619	4482	4159	3538	3022	2892	1097	929
87	Fr	$^2S_{1/2}$	101137	18639	17907	15031	4652	4327	3663	3136	3000	1153	980
88	Ra	$^1S_0$	103922	19237	18484	15444	4822	4490	3792	3248	3105	1208	1058
89	Ac	$^2D_{3/2}$	106755	19840	19083	15871	5002	4656	3909	3370	3219	1269	1080
90	Th	$^3F_2$	109651	20472	19693	16300	5182	4830	4046	3491	3332	1330	1168
91	Pa	$^4K_{11/2}$	112601	21105	20314	16733	5367	5001	4174	3611	3442	1387	1224
92	U	$^5L_6$	115606	21757	20948	17166	5548	5182	4303	3728	3552	1439	1271
93	Np	$^6L_{11/2}$	118678	22427	21601	17610	5723	5366	4435	3850	3666	1501	1328
94	Pu	$^7F_0$	121818	23097	22266	18057	5933	5541	4557	3973	3778	1559	1372
95	Am	$^8S_{7/2}$	125027	23773	22944	18504	6121	5710	4667	4092	3887	1617	1412
96	Cm	$^9D_2$	128220	24460	23779	18930	6288	5895	4797	4227	3971	1643	1440
97	Bk	$^8H_{17/2}$	131590	25275	24385	19452	6556	6147	4977	4366	4132	1755	1554
98	Cf	$^5I_8$	135960	26110	25252	19930	6754	6359	5109	4497	4253	1799	1616
99	Es	$^4I_{15/2}$	139490	26900	26020	20410	6977	6574	5252	4630	4374	1868	1680
100	Fm	$^3H_6$	143090	27700	26810	20900	7205	6793	5397	4766	4498	1937	1747
101	Md	$^2F_{7/2}$	146780	28530	27610	21390	7441	7019	5546	4903	4622	2010	1814
102	No	$^1S_0$	150540	29380	28440	21880	7675	7245	5688	5037	4741	2078	1876
103	Lr	$^2D_{3/2}$	154380	30240	29280	22360	7900	7460	5710	5150	4860	2140	1930

* D. R. Lide, Handbook of Chemistry and physics, 84th edition(2003 ~ 2004), CRC Press, 10-199-208. 刘运祚主编. 常用放射性核素衰变纲图, 附录 3 和 4. 北京: 原子能出版社, 1982. C. E. Moore. Atomic Energy Levels. National Bureau of Standards, 1971.

Ⅳ 原子和离子的电离能(eV)*

Z	原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ	XⅢ	XⅣ	XⅤ
1	H	13.59844														
2	He	24.58741	54.41778													
3	Li	5.39172	75.61018	122.45429												
4	Be	9.3227	18.21116	153.89661	217.71865											
5	B	8.29803	25.15484	37.93064	259.37521	340.22580										
6	C	11.26030	24.38332	47.8878	64.4939	392.087	489.99334									
7	N	14.53414	29.6013	47.44924	77.4735	97.8902	552.0718	667.046								
8	O	13.61806	35.11730	54.9355	77.41353	113.8990	138.1197	739.29	871.4101							
9	F	17.42282	34.97082	62.7084	87.1398	114.2428	157.1651	185.186	953.9112	1103.1176						
10	Ne	21.5646	40.96328	63.45	97.12	126.21	157.93	207.2759	239.0989	1195.8286	1362.1995					
11	Na	5.13908	47.2864	71.6200	98.91	138.40	172.18	208.50	264.25	299.864	1465.121	1648.702				
12	Mg	7.64624	15.03528	80.1437	109.2655	141.27	186.76	225.02	265.96	328.06	367.50	1761.805	1962.6650			
13	Al	5.98577	18.82856	28.44765	119.992	153.825	190.49	241.76	284.66	330.13	398.75	442.00	2085.98	2304.1410		
14	Si	8.15169	16.34585	33.49302	45.14181	166.767	205.27	246.51	303.54	351.12	401.37	476.36	523.42	2437.63	2673.182	
15	P	10.48669	19.7694	30.2027	51.4439	65.0251	220.421	263.57	309.60	372.13	424.4	479.46	560.8	611.74	2816.91	3069.842
16	S	10.36001	23.3379	34.79	47.222	72.5945	88.0530	280.948	328.75	379.55	447.5	504.8	564.44	652.2	707.01	3223.78
17	Cl	12.96764	23.814	39.61	53.4652	67.8	97.03	114.1958	348.28	400.06	455.63	529.28	591.99	656.71	749.76	809.40
18	Ar	15.75962	27.62967	40.74	59.81	75.02	91.009	124.323	143.460	422.45	478.69	538.96	618.26	686.10	755.74	854.77
19	K	4.34066	31.63	45.806	60.91	82.66	99.4	117.56	154.88	175.8174	503.8	564.7	629.4	714.6	786.6	861.1
20	Ca	6.11316	11.87172	50.9131	67.27	84.50	108.78	127.2	147.24	188.54	211.275	591.9	657.2	726.6	817.6	894.5
21	Sc	6.5615	12.79967	24.75666	73.4894	91.65	110.68	138.0	158.1	180.03	225.18	249.798	687.36	756.7	830.8	927.5
22	Ti	6.8281	13.5755	27.4917	43.2672	99.30	119.53	140.8	170.4	192.1	215.92	265.07	291.500	787.84	863.1	941.9
23	V	6.7462	14.66	29.311	46.709	65.2817	128.13	150.6	173.4	205.8	230.5	255.7	308.1	336.277	896.0	976
24	Cr	6.7665	16.4857	30.96	49.16	69.46	90.6349	160.18	184.7	209.3	244.4	270.8	298.0	354.8	384.168	1010.6
25	Mn	7.43402	15.63999	33.668	51.2	72.4	95.6	119.203	194.5	221.8	248.3	286.0	314.4	343.6	403.0	435.163

续表

Z	原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ	XⅢ	XⅣ	XⅤ
26	Fe	7.9024	16.1878	30.652	54.8	75.0	99.1	124.98	151.06	233.6	262.1	290.2	330.8	361.0	392.2	457
27	Co	7.8810	17.083	33.50	51.3	79.5	102.0	128.9	157.8	186.13	275.4	305	336	379	411	444
28	Ni	7.6398	18.16884	35.19	54.9	76.06	108	133	162	193	224.6	321.0	352	384	430	464
29	Cu	7.72638	20.29240	36.841	57.38	79.2	103	139	166	199	232	265.3	369	401	435	484
30	Zn	9.3942	17.96440	39.723	59.4	82.6	108	134	174	203	238	274	310.8	419.7	454	490
31	Ga	5.99930	20.5142	30.71	64											
32	Ge	7.8994	15.93462	34.2241	45.7131	93.5										
33	As	9.7886	18.633	28.351	50.13	62.63	127.6									
34	Se	9.75238	21.19	30.8204	42.9450	68.3	81.71	155.4								
35	Br	11.81381	21.8	36	47.3	59.7	88.6	103.0	192.8							
36	Kr	13.99961	24.35985	36.950	52.5	64.7	78.5	111.0	125.802	230.85	268.2	308	350	391	447	492
37	Rb	4.17713	27.285	40	52.6	71.0	84.4	99.2	136	150	277.1					
38	Sr	5.6949	11.03013	42.89	57	71.6	90.8	106	122.3	162	177	324.1				
39	Y	6.2171	12.24	20.52	60.597	77.0	93.0	116	129	146.2	191	206	374.0			
40	Zr	6.63390	13.13	22.99	34.34	80.348										
41	Nb	6.75885	14.32	25.04	38.3	50.55	102.057	125								
42	Mo	7.09243	16.16	27.13	46.4	54.49	68.8276	125.664	143.6	164.12	186.4	209.3	230.28	279.1	302.60	544.0
43	Tc	7.28	15.26	29.54												
44	Ru	7.36050	16.76	28.47												
45	Rh	7.45890	18.08	31.06												
46	Pd	8.3369	19.43	32.93												
47	Ag	7.5762	21.49	34.83												
48	Cd	8.9938	16.90832	37.48												
49	In	5.78636	18.8698	28.03	54											
50	Sn	7.3439	14.63225	30.50260	40.73502	72.28										
51	Sb	8.6084	16.53051	25.3	44.2	56	108									
52	Te	9.0096	18.6	27.96	37.41	58.75	70.7	137								
53	I	10.45126	19.1313	33												
54	Xe	12.1298	21.20979	32.1230												

续表

Z	原子	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
55	Cs	3.89390	23.15745													
56	Ba	5.21170	10.00390													
57	La	5.5769	11.060	19.1773	49.95	61.6										
58	Ce	5.5387	10.85	20.198	36.758	65.55	77.6									
59	Pr	5.473	10.55	21.624	38.98	57.53										
60	Nd	5.5250	10.73	22.1	40.41											
61	Pm	5.582	10.90	22.3	41.1											
62	Sm	5.6436	11.07	23.4	41.4											
63	Eu	5.6704	11.241	24.92	42.7											
64	Gd	6.1501	12.09	20.63	44.0											
65	Tb	5.8638	11.52	21.91	39.79											
66	Dy	5.9389	11.67	22.8	41.47											
67	Ho	6.0215	11.80	22.84	42.5											
68	Er	6.1077	11.93	22.74	42.7											
69	Tm	6.18431	12.05	23.68	42.7											
70	Yb	6.25416	12.1761	25.05	43.56											
71	Lu	5.4259	13.9	20.9594	45.25	66.8										
72	Hf	6.82507	14.9	23.3	33.33											
73	Ta	7.5496														
74	W	7.8640														
75	Re	7.8335														
76	Os	8.4382														
77	Ir	8.9670														
78	Pt	8.9587	18.563													
79	Au	9.2255	20.5													
80	Hg	10.43750	18.756	34.2												
81	Tl	6.1082	20.428	29.83												
82	Pb	7.41666	15.0322	31.9373	42.32	68.8										
83	Bi	7.2856	16.69	25.56	45.3	56.0	88.3									

续表

Z	原子	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅻ	XⅢ	XⅣ	XⅤ
84	Po	8.417														
85	At															
86	Rn	10.74850														
87	Fr	4.0727														
88	Ra	5.2784	10.14716													
89	Ac	5.17	12.1													
90	Th	6.3067	11.5	20.0	28.8											
91	Pa	5.89														
92	U	6.19405														
93	Np	6.2657														
94	Pu	6.0262														
95	Am	5.9738														
96	Cm	5.9915														
97	Bk	6.1979														
98	Cf	6.2817														
99	Es	6.42														
100	Fm	6.50														
101	Md	6.58														
102	No	6.65														
103	Lr	4.9														
104	Rf	6.0														

* D.R.Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition(2003 ~ 2004), CRC Press, p10 - 178 ~ 180.

V 某些常见分子和自由基的第一电离能(eV)*

分　子	电离能 /eV	分　子	电离能 /eV	分　子	电离能 /eV
H_2	15.42593	H_2S	10.457	HCOOH	11.05
D_2	15.468	CS_2	10.0685	CH_3OH	10.84
C_2	1.4	SO_2	12.34	C_2H_5OH	10.49
C_{60}	7.4	Li_2	5.1121	CH	10.64
N_2	15.5808	Na_2	4.894	CH_2	10.396
CN	13.5984	K_2	4.0637	CH_3	9.843
HCN	13.8	Rb_2	3.15	CH_4	12.61
O_2	12.0697	Cs_2	3.2	C_2H_2	11.400
O_3	12.43	F_2	15.697	C_2H_3	9.4
OH	13.17	HF	15.7	C_2H_4	10.5138
H_2O	12.6206	BF_3	15.7	C_2H_5	8.4
D_2O	12.6	PF_3	9.71	C_2H_6	11.56
HO_2	11.35	SF_6	15.69	C_3H_6	9.73
H_2O_2	10.58	Cl_2	11.480	C_3H_8	10.95
CO	14.014	HCl	12.74	C_4H_2	10.2
CO_2	13.773	BCl_3	11.60	C_4H_4	9.58
NO	9.26438	PCl_3	9.91	C_6H_4	9.6
N_2O	12.886	CCl_4	11.47	C_6H_6	9.24378
NO_2	9.586	Br_2	10.516	CH_2F	9.35
NF_3	13.2	HBr	11.62	CH_3F	12.47
NH	13.10	BBr_3	10.51	C_2H_3F	10.36
NH_2	11.4	I_2	9.3014	CH_2Cl	9.32
NH_3	10.2	HI	10.39	CH_3Cl	11.22
BH	9.77	SiO_2	11.7	C_2H_3Cl	9.99
BH_3	12.026	SiH_4	11.4	C_2H_5Cl	10.98
PH_3	9.98	SiF_4	15.4	CH_3Br	10.541
S_2	9.356	$SiCl_4$	12.03	C_2H_3Br	9.83
HS	10.4219	$SiBr_4$	10.8	C_2H_5Br	10.29

* D. R. Lide. Handbook of Chemistry and Physics 84th edition(2003 ~ 2004). CRC Press, 10-181-198;印永嘉主编.物理化学简明手册.高等教育出版社,1988,p381.

名 词 索 引

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

W

X

Y

Z